ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 65.

DER GANZEN REIHE 370. BAND.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN,
E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1921.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

S 8.9
BERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Queen Fd.
9.5.8.
4P5

WITHDRAWN
from
COLLEGE

Inhalt.

Vierte Folge. Band 65.

Neuntes Heft.

		Seite
1.	O. E. Frivold. Zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus	1
2.	A. Sommerfeld. Über den Starkeffekt zweiter Ordnung	36
3.	J. B. Collo. Ein Sender elektrischer Wellen im Innern einer metallischen Hülle. (Mitgeteilt von R. Gans.)	41
4.	C. A. Hartmann. Über die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt	51
5.	W. Schottky. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit	79
6.	Erich Gerold. Über die Dichte, das Brechungsverhältnis und die Dispersion des gasförmigen Stickstoffes bei seiner Siedetemperatur	82

Ausgegeben am 23. Mai 1921.

Zehntes Heft.

1.	Richard Gans. Asymmetrie von Gasmolekeln. Ein Beitrag zur Bestimmung der molekularen Form	97
2.	Richard Gans. Magnetisierung durch Rotation. Eine Kritik	124
3.	C. Bergholm. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten. (2. Mitteilung.)	128
4.	Hans Bartels. Beiträge zur quantitativen Kenntnis des Cäsiumspektrums	143
5.	H. Baerwald. Quantitative Bestimmung der von Kanalstrahlen ausgelösten Elektronenmengen	167

Ausgegeben am 31. Mai 1921.

Elftes Heft.

1.	Rudolf Tomaschek. Über die Zinksulfidphosphore	189
2.	J. Gróh und G. v. Hevesy. Die Selbstdiffusion in festem Blei	216
3.	A. Günther-Schulze. Die elektrolytische Ventilwirkung	228
4.	Gerhard C. Schmidt. Über Lumineszens von festen Lösungen	247

Seite

5. R. Mecke. Über Zerstreuung und Beugung des Lichtes durch Nebel und Wolken 257
6. Heinrich Pauli. Zur Theorie der Messungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen an zwei magnetisch gekoppelten Kreisen 274

Ausgegeben am 14. Juni 1921.

Zwölftes Heft.

1. E. Madelung und R. Fuchs. Kompressibilitätsmessungen an festen Körpern 289
2. Erich Kretschmann. Über die Wirkung des Planckschen Oszillators auf die spektrale Energieverteilung des Strahlungsfeldes 310
3. Edgar Meyer. Über die Beeinflussung des Funkenpotentials in Luft durch geringe Verunreinigungen 335
4. Hildegard Stücklen. Über den Einfluß von Wasserdampf auf das Funkenpotential 369
5. K. W. Meißner. Die Bergmannserie von Cäsium 378

Ausgegeben am 28. Juni 1921.

Dreizehntes Heft.

1. W. Rücker. Neubestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen von Wasserstoff durch Versuche mit der Behnschen Röhre und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents 393
2. R. Seeliger und D. Thaer. Die Bogen- und Funkenspektra der Alkalien, Erdalkalien und Erden. (Hierzu Tafel I.) . . 423
3. A. March. Die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum 449
4. Martin Wagenschein. Experimentelle Untersuchung über das Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeits- oder Gasmasse 461

Ausgegeben am 14. Juli 1921.

Vierzehntes Heft.

1. Konstantin Iwanow. Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers im Intervall von 1240 bis 600 mm Wellenlänge 481
2. G. Bakker. Die thermodynamische Theorie der Kapillarität von van der Waals, die Theorie der Kapillarschicht von G. Bakker und die theoretische Isotherme von James Thomson 507

Seite

3. G. Borelius und F. Gunneson. Messung von Thomsoneffekten bei niederen Temperaturen 520
4. H. Weyl. Feld und Materie 541
5. E. Gehrcke und E. Lau. Über die Balmerserie des Wasserstoffs. (Hierzu Tafel II.) 564

Ausgegeben am 30. August 1921.

Fünfzehntes Heft.

1. Paul Fröhlich. Die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung 577
2. J. Soldner (1801). Über die Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion eines Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht. Mit einer Vorbemerkung von P. Lenard 593
3. E. Gehrcke und L. C. Glaser. Über die Feinstruktur von Bandenspektren 605
4. P. Ehrenfest und V. Trkal. Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten 609
5. P. Lenard. Zur Wasserfalltheorie der Gewitter 629
6. E. Gehrcke. Symmetrische, miteinander gekoppelte Liniengruppen im Eisenspektrum. (Hierzu Tafel III.) 640
7. W. Arkadiew. Die Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen und die Berechnungen von R. Gans 643

Ausgegeben am 27. September 1921.

Sechzehntes Heft.

1. Erich Marx. Zur lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung 657
2. W. Alexandrow. Über das Verhalten der ruhenden Elektrizität im nicht-statischen (veränderlichen oder stationären) Gravitationsfelde 675
3. M. Sende und H. Simon. Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes 697
4. Erich Kretschmann. Das Rayleighsche Strahlungsgesetz und die Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen . 720
5. Karl F. Herzfeld. Magnetisierung durch Rotation. Bemerkungen zur Kritik von R. Gans 735

Ausgegeben am 13. Oktober 1921.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. R. Seeliger u. D. Thaer.
„ II. E. Gehrcke u. E. Lau.
„ III. E. Gehrcke.

1921. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus;* von *O. E. Frivold.*

§ 1. Einleitung.

In seiner bekannten Theorie des Paramagnetismus hat Langevin[1]) mit Hilfe der statistischen Mechanik die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität studiert und das von Curie experimentell gefundene Gesetz theoretisch begründet. Seine Theorie liefert eine Relation, die es ermöglicht, die Sättigungsmagnetisierung für paramagnetische Körper zu berechnen, wenn man die Magnetisierung des betreffenden Körpers bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten äußeren Feldstärke mißt. Daß dieses Resultat von großer Bedeutung sein muß, sieht man sofort ein, wenn man daran denkt, daß die Sättigungsmagnetisierung paramagnetischer Körper auch mit den stärksten zur Verfügung stehenden Feldern lange nicht erreicht wird. Wie wir sehen werden, haben diese Ausführungen auch in der Theorie des Ferromagnetismus eine große Rolle gespielt. Das statistische Gleichgewicht der Elementarmagnete wird in der Langevinschen Theorie nur durch 2 Faktoren bedingt: Die richtende Wirkung des äußeren magnetischen Feldes und die Wirkung, die von den Stößen der Elementarmagnete (Moleküle) untereinander herrührt, welche die richtende Wirkung des äußeren Feldes zu stören sucht.

Bei paramagnetischen Gasen und verdünnten Lösungen, wo die molekularen Abstände so groß sind, daß die Wechselwirkung nicht in Betracht kommt, genügen natürlich die Langevinschen Voraussetzungen. Bei solchen Substanzen hat man die Langevinsche Theorie dazu benutzt das magnetische Moment der Elementarmagnete zu berechnen, die speziell in der Magnetonentheorie von P. Weiß eine große Rolle spielen.

1) P. Langevin, Ann. de chim. et de phys. (8) 5. S. 70. 1905; Journal de phys. (4) 4. S. 678. 1905.

In den Fällen aber, wo die molekularen Abstände so klein sind, daß die Wechselwirkung in Betracht kommt, darf man diese nicht ohne weiteres in der Theorie außer acht lassen.

Um die Langevinsche Theorie auch auf den Ferromagnetismus ausdehnen zu können, hat P. Weiß[1]) die Hypothese des molekularen magnetischen Feldes in die Theorie eingeführt. Er verfährt ähnlich wie van der Waals bei der Herleitung der Zustandsgleichung der schweren Gase und der Flüssigkeiten. Wie van der Waals den sogenannten „inneren Druck" einführt, der von der Anziehung der Nachbarmoleküle herrührt, faßt P. Weiß die Richtkräfte der Nachbarmoleküle summarisch zusammen, indem er ein „inneres Feld" annimmt. Es wird angenommen, daß dieses molekulare Feld (H_m) mit der Magnetisierung (J) proportional und gleichgerichtet ist.

$$H_m = N_1 \cdot J.$$

Da dieses Feld nach der Berechnung sehr groß sein muß (in Eisen z. B. berechnet sich H_m zu $7{,}10^6$ Gauss; größte experimentell erreichbaren Feldstärken hundertmal so klein), sind die Kriställchen, aus welchen die Substanz besteht, unter Einfluß dieses Feldes bei der betreffenden Temperatur bis zu der bei dieser Temperatur erreichbaren Sättigung magnetisiert. Da aber die Kriställchen in einem Körper ganz unregelmäßig gelagert sind, ist die resultierende Wirkung nach außen gleich Null. Die Wirkung des äußeren Feldes besteht dann darin, die Vektoren der Gesamtmagnetisierung der einzelnen Kriställchen parallel zu richten.

Es liegt nahe, darüber nachzudenken, was die Ursache dieses molekularen Feldes sein kann — ob sie magnetischer Natur ist, oder ob man es mit andern molekularen Kräften zu tun hat. Zwar hat P. Weiß[2]) einige Überlegungen gemacht, welche plausibel machen, daß die magnetischen Kräfte, die von den Molekularmagneten herrühren, nicht genügen, um das molekulare Feld zu erklären. Obwohl diese Überlegungen es wahrscheinlich machen, daß die magnetische Wechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle bei der Erklärung des molekularen Feldes spielt, kann erst eine durchgeführte statistische

1) P. Weiß, Physik. Zeitschr. 9. S. 358. 1908 u. 12. S. 935. 1911.
2) P. Weiß, Sur la nature du champ moleculare. Archives des sciences physiques et naturelles. 37. S. 105. 201. 1913.

Berechnung darüber Aufschluß geben, in welchem Betrag diese Wechselwirkung die Magnetisierung beeinflußt.

Zu dem Zwecke kann man den gleichen Weg einschlagen wie in den Langevinschen Ausführungen, nur daß das statistische Gleichgewicht der Elementarmagnete jetzt nicht nur durch das äußere Feld und die Temperaturbewegung, sondern auch durch die magnetische Wechselwirkung bedingt ist. Im allgemeinen Falle denken wir uns die Elementarmagnete, die wir mit den Atomen identifizieren wollen, in den Eckpunkten eines kubischen Raumgitters, drehbar um ihre Mittelpunkte. Auf ein solches System von Elementarmagneten kann man die Prinzipien der statistischen Mechanik anwenden und in entsprechender Weise wie Langevin einen Ausdruck für die Magnetisierungskurve ableiten. Vergleicht man die Magnetisierungskurve, die man unter diesen Voraussetzungen berechnen kann, mit der Langevinschen Kurve, so ergibt sich der Betrag der Wechselwirkung. Andererseits gestattet dieses Verfahren auch die Berechnung des molekularen magnetischen Feldes. Die Rechnung ist in dieser Arbeit sowohl für das eindimensionale Problem wie für das kubische Raumgitter durchgeführt.[1])

Das eindimensionale Problem.

§ 2. Aufstellung der Fundamentalgleichung.

Die Elementarmagnete, die eine lange Kette (von Anzahl N) bilden, sind um ihre Mittelpunkte drehbar. Sie sind im statistischen Gleichgewicht unter dem Einfluß der ungeordneten Temperaturbewegung, der gegenseitigen magnetischen Einwirkung und der des äußeren Feldes. Dieses lassen wir mit der Richtung der Kette zusammenfallen.

Wir legen Koordinatensysteme durch die Mittelpunkte der Elementarmagnete und charakterisieren Richtungen in Polarkoordinaten durch die Winkel ϑ und φ (Polabstand und „geographische Länge"). Das durch $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ dargestellte Flächenelement der Einheitskugel wird mit $d\Omega$ bezeichnet.

1) Das kubische Raumgitter ist deshalb gewählt worden, weil die Berechnung in diesem Falle verhältnismäßig leicht durchführbar ist, und das Eisen in diesem System kristallisiert.

Wir lassen die polaren Achsen der Koordinatensysteme mit der Richtung der Kette zusammenfallen.

Nennt man das magnetische Moment der einzelnen Elementarmagnete μ, und wird die augenblickliche Lage derselben mit $\vartheta_1 \varphi_1$, $\vartheta_2 \varphi_2$, ... $\vartheta_N \varphi_N$ bezeichnet, so gibt die statistische Mechanik als Ausdruck für das mittlere magnetische Moment der Kette bei einer bestimmten, absolut gemessenen Temperatur T in der Richtung der Verbindungslinie der Mittelpunkte folgenden Ausdruck:

$$(1) \qquad M_T = A \int \dots \int \mu \sum_1^N \cos \vartheta_n \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \, d\Omega_1 \, d\Omega_2 \dots d\Omega_N .$$

Hier bedeutet U die potentielle Energie der Kette und k die Boltzmannsche Konstante ($k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ Erg). Die Integration erstreckt sich über die $2N$-Variablen $\vartheta_1 \varphi_1$, $\vartheta_2 \varphi_2$, ... $\vartheta_N \varphi_N$, welche dabei ihren ganzen Wertebereich zu durchlaufen haben.

Die Konstante A wird durch folgende Überlegung bestimmt: Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes, der dadurch charakterisiert ist, daß die Achsenrichtungen in den Raumwinkeln $d\Omega_1$, $d\Omega_2$, ... $d\Omega_N$ sich befinden, ist:

$$A e^{-\frac{U}{kT}} \, d\Omega_1 \, d\Omega_2 \dots d\Omega_N .$$

Die Integration dieses Ausdruckes, wenn die Koordinaten ϑ, φ ihren ganzen Wertebereich durchzulaufen haben, gibt die Wahrscheinlichkeit Eins.

Also:

$$(2) \qquad A \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \, d\Omega_1 \cdot d\Omega_2 \dots d\Omega_N = 1 .$$

(1) und (2) geben demnach:

$$(3) \qquad M_T = \frac{\int \dots \int \mu \sum_1^N \cos \vartheta_n \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \, d\Omega_1 \cdot d\Omega_2 \dots d\Omega_N}{\int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} \, d\Omega_1 \cdot d\Omega_2 \dots d\Omega_N} .$$

§ 3. Die potentielle Energie.

Um die Integration ausführen zu können, muß die potentielle Energie U erst berechnet werden.

Diese setzt sich zusammen aus der gegenseitigen potentiellen Energie der Elementarmagnete und der potentiellen Energie derselben in bezug auf das äußere Feld.

Die potentielle Energie zweier beliebiger Elementarmagnete, die durch die Indizes k und i charakterisiert sind, ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$u = \frac{1}{r_{ki}^3}\left\{(m_k, m_i) - 3\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\}. \tag{4}$$

Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Elementarmagnete k und i ist vektoriell und numerisch mit $\mathfrak{r}_{ki}$ bzw. r_{ki}, die magnetischen Momente derselben sind vektoriell bzw. mit m_k und m_i bezeichnet. (m_k, m_i) usw. stellen skalare Produkte dar.

Betrachten wir zuerst den allgemeinen Fall — einen räumlich ausgedehnten Körper — können wir der gegenseitigen potentiellen Energie der Elementarmagnete wie folgt Ausdruck geben:

$$U_1 = \frac{1}{2}\sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \frac{1}{r_{ki}^3}\left\{(m_k, m_i) - 3\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\}. \tag{5}$$

Die zweifache Summe muß mit $^1/_2$ multipliziert werden, da sonst jedes Glied doppelt vorkommt. N gibt die Gesamtzahl der Elementarmagnete des Körpers an.

Den Ausdruck (5) können wir auch für den eindimensionalen Fall anwenden. Man kann aber leicht zeigen, daß in diesem Falle der folgende, für die weiteren Berechnungen einfachere Ausdruck mit einer Genauigkeit von etwa 6 Proz. gilt:

$$U_1' = \frac{1}{a^3}\sum_1^{N-1}{}^k \left\{(m_k, m_{k+1}) - 3\left(m_k, \frac{a}{a}\right)\left(m_{k+1}, \frac{a}{a}\right)\right\}. \tag{6}$$

Der gegenseitige Abstand der k^{ten} und der $k+1^{\text{ten}}$ Elementarmagneten ist hier vektoriell und numerisch mit a bzw. a bezeichnet.

Die potentielle Energie der Elementarmagnete in bezug auf das äußere Feld wird ausgedrückt durch:

$$U_2 = -\sum_1^N{}^k (m_k, \mathfrak{H}).$$

Hier bezeichnet $\mathfrak{H}$ das äußere Feld als Vektorgröße. Nachstehend wird diese Größe numerisch mit H bezeichnet.

Die gesamte potentielle Energie wird dann:

$$(7)\quad \begin{cases} U = U_1' + U_2 \\ \quad = \frac{1}{a^3}\sum_1^{N-1}{}^{k}\left[(m_k, m_{k+1}) - 3\left(m_k, \frac{a}{a}\right)\left(m_{k+1}, \frac{a}{a}\right)\right] \\ \qquad\qquad - \sum_1^{N}{}^{k}(m_k, \mathfrak{H}). \end{cases}$$

§ 4. Das mittlere magnetische Moment eines Elementarmagneten.

Wir wollen folgende Abkürzungen einführen:

$$(8)\quad \begin{cases} \sum_1^{N-1}{}^{k} f_k = \Phi, \quad \text{wo } f_k = (m_k, m_{k+1}) - 3\left(m_k, \frac{a}{a}\right)\left(m_{k+1}, \frac{a}{a}\right), \\ \sum_1^{N}{}^{k} g_k = \Psi, \quad \text{wo } g_k = \left(\frac{m_k}{\mu}, \frac{\mathfrak{H}}{H}\right), \\ -\frac{1}{a^3 k T} = p, \quad \frac{\mu H}{k T} = q, \\ dS = \frac{d\Omega_1}{4\pi} \cdot \frac{d\Omega_2}{4\pi} \cdots \frac{d\Omega_N}{4\pi}. \end{cases}$$

Aus Gleichung (8) und (7) bekommt man dann als Ausdruck für das mittlere Moment der Kette:

$$(9)\quad M_T = \frac{\mu \int \cdots \int \Psi e^{p\Phi + q\Psi}\, dS}{\int \cdots \int e^{p\Phi + q\Psi}\, dS}$$

und wenn man das Zustandsintegral

$$(10)\quad J = \int \cdots \int e^{p\Phi + q\Psi}\, dS$$

einführt:

$$(11)\quad \frac{M_T}{\mu} = \frac{d}{dq} \log J.$$

Wir brauchen also nur J auszurechnen.

Es ist nicht gelungen, den Ausdruck J in geschlossener Form zu integrieren. Um die Integration ausführen zu können, entwickeln wir die Exponentialfunktion in (10) in einer Reihe nach Potenzen von $p\Phi$, d. h. nach Potenzen von $\mu^2/a^3 k T$ und integrieren Gliedweise.

$$(12)\quad J = \int \cdots \int e^{q\Psi}(1 + p\Phi + \tfrac{1}{2}p^2\Phi^2 + \ldots)\, dS.$$

Die Annäherung, die durch die Reihenentwicklung ausgedrückt ist, wird desto besser, je höher die Temperatur ist. Da der Ausdruck nicht nach Potenzen von q entwickelt ist, gilt der aus J abgeleitete magnetische Moment für beliebige Feldstärken.

Bei der Integration der Reihenentwicklung (12) treten p und q als Konstanten auf.

Man hat in (12) folgende Mittelwerte zu bilden:

$$D = \int \dots \int e^{q\Psi}\, dS, \tag{13a}$$

$$D_1 = \int \dots \int e^{q\Psi}\, p\, \Phi\, dS \tag{13b}$$

usw.

In den Ausdrücken (13a) und (13b) usw. stellt der Exponent einen Summenausdruck dar, deren einzelne Glieder aus skalaren Produkten zweier Einheitsvektoren (m_k/μ und $\mathfrak{H}/H$) bestehen.

Bezeichnet ϑ den Winkel, den die Achse eines Elementarmagneten mit der Richtung des äußeren Feldes $\mathfrak{H}$ bildet, φ das Azimut der durch diese beiden Richtungen gelegten Ebene gegen eine feste durch die $\mathfrak{H}$-Achse gehende Ebene, so folgt aus dem Ausdruck (13a) und (8):

$$D = \int \dots \int e^{q\Psi}\, dS$$

$$= \int_{\vartheta_1=0}^{\pi} \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \dots \int_{\vartheta_N=0}^{\pi} \int_{\varphi_N=0}^{2\pi} e^{q \sum_1^N k \cos\vartheta_k} \prod_{k=1}^{k=N} \frac{\sin\vartheta_k\, d\vartheta_k\, d\varphi_k}{4\pi}.$$

Substituiert man $\cos\vartheta = x$, so läßt sich das Integral leicht auswerten.

Es ergibt sich:

$$D = \left(\frac{\sin_h q}{q}\right)^N = y_0{}^N. \tag{14}$$

Da die Hyperbelfunktion $\sin_h q/q$ und ihre erste, zweite und dritte Ableitung nach q in den weiteren Ausführungen oft vorkommen, wollen wir folgende Abkürzungen einführen:

$$(15)\quad \begin{cases} y_0 = \dfrac{\sin_h q}{q}, \quad y_1 = \dfrac{d}{dq}\dfrac{\sin_h q}{q}, \quad y_2 = \dfrac{d^2}{dq^2}\dfrac{\sin_h q}{q}, \\ y_3 = \dfrac{d^3}{dq^3}\dfrac{\sin_h q}{q}. \end{cases}$$

In ähnlicher Weise ist die Integration (13b) auszuführen.

Wir führen in den Ausdruck (13b) Polarkoordinaten ein. In Fig. 1 sind die Vektoren m_k, m_{k+1} und $\mathfrak{H}$ (der Vektor $\mathfrak{H}$ fällt

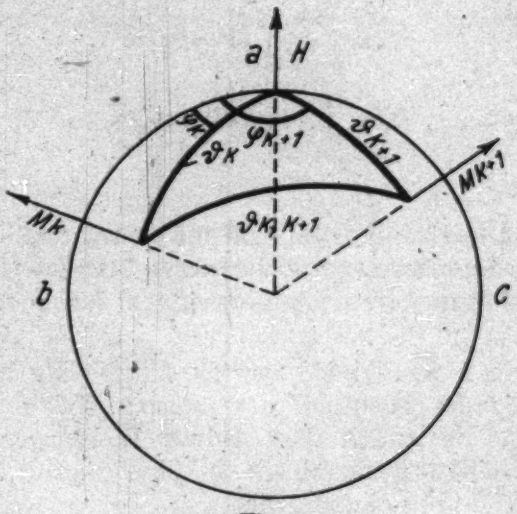


Fig. 1.

mit dem Vektor a zusammen) vom Zentrum einer Einheitskugel abgetragen. Da der Vektor $\mathfrak{H}$ eine unveränderliche Richtung hat, wird diese als Polrichtung verwendet. Die Bezeichnungen in den folgenden Ausdrücken werden nach Fig. 1 verständlich.

Es wird nach (8)

$$\Phi = \mu^2 \sum_1^{N-1} k \,[\cos \vartheta_{k,k+1} - 3 \cos \vartheta_k \cos \vartheta_{k+1}]$$

und substituiert man

$$\cos \vartheta_{k,\,k+1} = \cos \vartheta_k \cos \vartheta_{k+1} + \sin \vartheta_k \sin \vartheta_{k+1} \cos (\varphi_{k+1} - \varphi_k),$$

so wird

$$(16)\quad \Phi = \mu^2 \sum_1^{N-1} k \,[\sin \vartheta_k \sin \vartheta_{k+1} \cos(\varphi_{k+1} - \varphi_k) - 2 \cos \vartheta_k \cos \vartheta_{k+1}].$$

Setzt man die Formel (16) in (18b) ein und führt die Summation aus, so entstehen $(N-1)$ Glieder, die alle denselben Wert besitzen.

Es folgt daher:

$$D_1 = (N-1)\,p\,\mu^2 \int_{\vartheta_1=0}^{\pi} \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \cdots \int_{\vartheta_N=0}^{\pi} \int_{\varphi_N=0}^{2\pi} e^{q\sum_1^{N-2} m \cos\vartheta_m} \prod_{m=1}^{N-2} \frac{\sin\vartheta_m\, d\vartheta_m\, d\varphi_m}{4\pi}$$

$$\int_{\vartheta_k=0}^{\pi} \int_{\varphi_k=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_{k+1}=0}^{\pi} \int_{\varphi_{k+1}=0}^{2\pi} e^{q(\cos\vartheta_k + \cos\vartheta_{k+1})} [\sin\vartheta_k \sin\vartheta_{k+1}$$

$$\cos(\varphi_{k+1} - \varphi_k) - 2\cos\vartheta_k \cos\vartheta_{k+1}] \prod_{k}^{k+1} \frac{\sin\vartheta_k\, d\vartheta_k\, d\varphi_k}{4\pi}.$$

Bei der Integration der zwei letzten mehrfachen Integrale haben m_k und m_{k+1} die ganze Kugeloberfläche durchzulaufen, d. h. die Integrationsgrenzen für ϑ_k und ϑ_{k+1} sind 0 und π, für φ_k und φ_{k+1}, 0 und 2π.

Da das Mittel von $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ zwischen 0 und 2π Null ist, wird das erste der zwei Integrale in der eckigen Klammer Null. Substituiert man $\cos\vartheta = x$, ist D_1 auswertbar.

$$D_1 = -2\,(N-1)\,p\,\mu^2\, y_0^{N-2}\, y_1^2. \tag{17}$$

In erster Näherung wird nach (12), (14) und (17)

$$J = y_0^N \left[1 - 2\,(N-1)\,p\,\mu^2 \left(\frac{y_1}{y_0}\right)^2 + \cdots\right] \tag{18}$$

und

$$\log J = N \log y_0 + 2\,(N-1)\,\frac{\mu^2}{a^3\,k\,T} \left(\frac{y_1}{y_0}\right)^2 + \cdots \tag{18b}$$

Als Ausdruck für das mittlere Moment eines Elementarmagneten im Verhältnis zur absoluten Größe desselben bekommt man:

$$\begin{cases} \dfrac{M_T}{N\mu} = \dfrac{1}{N}\,\dfrac{d}{dq} \log J = \dfrac{y_1}{y_0} + 4\,\dfrac{\mu^3}{a^3\,k\,T}\,\dfrac{y_1}{y_0}\,\dfrac{y_0\,y_2 - y_1^2}{y_0^2} + \cdots \\ \quad = \left(\operatorname{cotg}_h q - \dfrac{1}{q}\right)\left[1 + 4\,\dfrac{\mu^3}{a^3\,k\,T}\,\dfrac{d}{dq}\left(\operatorname{cotg}_h q - \dfrac{1}{q}\right) + \cdots\right], \end{cases} \tag{19}$$

Wenn die Wechselwirkung der Elementarmagnete nicht in Rechnung gezogen wird, fällt das zweite Glied in der eckigen Klammer weg, und man bekommt den bekannten Langevinschen Ausdruck.

Um zu sehen, welche Abweichungen von dem Langevinschen Ausdruck die Wechselwirkung mit sich bringt, wollen wir in dem Ausdruck (19) Zahlenwerte einsetzen. Nehmen wir an, daß die Kette aus Eisenatomen bestände, so haben wir für μ den Wert $11 \cdot 16 \cdot 10^{-22}$ einzusetzen (nach Weiß besteht das Eisenatom aus 11 Magnetonen und jedes Magneton hat den Wert $16 \cdot 10^{-22}$ C. G. S.). Für a setzen wir ansatzweise $2 \cdot 10^{-8}$ cm und $T = 300^0$ abs. $k = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ ein. Dann wird:

$$\frac{4\mu^3}{a^3 k T} = 3{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

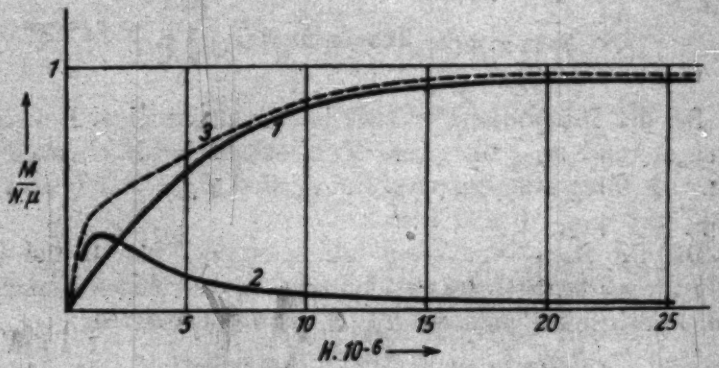


Fig. 2.

In Fig. 2 stellt die Kurve 1 die Langevinsche Funktion, die Kurve 2 stellt die Funktion $\frac{d}{dq}\left(\operatorname{cotg}_h q - \frac{1}{q}\right)$ dar.

Mit den oben angegebenen Zahlenwerten bekommt der letzte Ausdruck maximal den Wert $^1/_3$ bei einer Feldstärke von der Größenordnung 10^6 Gauss.

Das mittlere magnetische Moment eines Elementarmagneten, wenn die Wechselwirkung berücksichtigt wird, ist durch die Kurve 3 veranschaulicht.

Da die Wechselwirkung aber nach den obigen Ausführungen die Ordinaten der Langevinschen Kurve um einen Betrag vergrößert, der maximal nur $^1/_{1000}$ der absoluten Größe derselben ist, so sieht man, daß die Kurve 3 die Wechselwirkung stark vergrößert wiedergibt.

Die Kette ist also auch dann, wenn die Wechselwirkung berücksichtigt wird, bei hohen Temperaturen durch den Paramagnetismus gekennzeichnet.

§ 5. Zweite Näherung.

Um die komplizierteren Rechnungen im räumlichen Falle zu erläutern und wegen Vergleichungen zwischen dem eindimensionalen und räumlichen Falle ausführen zu können, soll hier auch die zweite Näherung in J (12) berechnet werden.

Man hat dann in der Reihenentwickelung (12) das Integral

$$D_2 = \tfrac{1}{2} p^2 \int \dots \int e^{q\Psi} \Phi^2 \, d\mathcal{S} \tag{20}$$

zu berechnen.

Nach (8) ist

$$\Phi^2 = \sum_1^{N-1} \sum_1^{N-1} f_k f_i, \tag{21}$$

wo

$$\left\{ \begin{aligned} f_k f_i = {} & (m_k, m_{k+1})(m_i, m_{i+1}) \\ & - 3(m_k, m_{k+1})(m_i, \mathfrak{a}/a)(m_{i+1}, \mathfrak{a}/a) \\ & - 3(m_i, m_{i+1})(m_k, \mathfrak{a}/a)(m_{k+1}, \mathfrak{a}/a) \\ & + 9(m_k, \mathfrak{a}/a)(m_{k+1}, \mathfrak{a}/a)(m_i, \mathfrak{a}/a)\, m_{i+1}, \mathfrak{a}/a). \end{aligned} \right. \tag{22}$$

Führt man die Summation vom Ausdruck (20) aus, indem man von den Ausdrücken (21) und (22) Gebrauch macht, ergeben sich zwei Gruppen von Gliedern. Die eine Gruppe entspricht der Kombination $k \neq i$, die andere der Kombination $k = i$. Die Mittelungen, die man auszuführen hat, sind bzw. für die Kombination $k \neq i$ und $k = i$ gleich. Da es $(N-1)$ Glieder der Kombination $k = i$ gibt, und die Gesamtanzahl $(N-1)^2$ ist, bleibt $(N-1)^2 - (N-1)$ für die Kombination $k \neq i$ übrig.

Daraus folgt:

$$\left\{ \begin{aligned} D_2 = {} & [(N-1)^2 - (N-1)] \tfrac{1}{2} p^2 \int \dots \int e^{q\Psi} f_k f_{i_{k \neq i}} \, d\mathcal{S} \\ & + (N-1) \tfrac{1}{2} p^2 \int \dots \int e^{q\Psi} f_k f_{i_{k=i}} \, d\mathcal{S}. \end{aligned} \right. \tag{23}$$

Die Mittelwerte, die man dann auszuwerten hat, bekommt man, indem man den Ausdruck (22) in (23) einsetzt. Sie können in ähnlicher Weise wie in (13b) berechnet werden. Hier sollen nur die Endresultate angegeben werden.

(Die Bedeutung von y_0, y_1 .... vgl. die Abkürzungen (15))

$$
(24)\quad
\begin{cases}
\int\dots\int e^{q\Psi}(m_k, m_{k+1})\,(m_i, m_{i+1})\,d\mathcal{S} & \\
\quad = \mu^4 y_0^{N-4} y_1^4 \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. & k \neq i \\
\quad = \mu^4 y_0^{N-2}\,[y_2^2 + \tfrac{1}{2}(y_0 - y_2)^2] \;.\;. & k = i \\
\int\dots\int e^{q\Psi}(m_k, m_{k+1})\,(m_i, \mathfrak{a}/a)\,(m_{i+1}, \mathfrak{a}/a)\,d\mathcal{S} & \\
= \int\dots\int e^{q\Psi}(m_i, m_{i+1})\,(m_k, \mathfrak{a}/a)\,(m_{k+1}, \mathfrak{a}/a)\,d\mathcal{S} & \\
\quad = \mu^4 y_0^{N-4} y_1^4 \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. & k \neq i \\
\quad = \mu^4 y_0^{N-2} y_2^2 \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. & k = i \\
\int\dots\int e^{q\Psi}(m_k, \mathfrak{a}/a)\,(m_{k+1}, \mathfrak{a}/a)\,(m_i, \mathfrak{a}/a)\,(m_{i+1}, \mathfrak{a}/a)\,d\mathcal{S} & \\
\quad = \mu^4 y_0^{N-4} y_1^4 \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. & k \neq i \\
\quad = \mu^4 y_0^{N-2} y_2^2 \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. & k = i
\end{cases}
$$

Aus (12), (13a), (13b), (14), (17), (22), (23) und (24) folgt:

$$
\begin{aligned}
J &= \int\dots\int e^{q\Psi}(1 + p\,\Phi + \tfrac{1}{2}p^2\,\Phi^2 + \dots)\,d\mathcal{S} \\
&= y_0^N\Big[1 - 2p\mu^2(N-1)\Big(\frac{y_1}{y_0}\Big)^2 + 2p^2\mu^4(N-1)(N-2)\Big(\frac{y_1}{y_0}\Big)^4 \\
&\qquad + \tfrac{1}{2}p^2\mu^4(N-1)\{4y_2^2 + \tfrac{1}{2}(y_0 - y_2)^2\}\Big(\frac{1}{y_0}\Big)^2 + \dots\Big]
\end{aligned}
$$

und:

$$
\begin{aligned}
\log J = N\Big[&\log y_0 - 2p\mu^2\Big(\frac{y_1}{y_0}\Big)^2 + \tfrac{1}{2}p^2\mu^4\{4y_2^2 + \tfrac{1}{2}(y_0 - y_2)^2\}\frac{1}{y_0^2} \\
&- 2p^2\mu^4\Big(\frac{y_1}{y_0}\Big)^4 + \dots\Big],
\end{aligned}
$$

wenn man berücksichtigt, daß N eine große Zahl ist.

Die quadratischen Glieder in N fallen also im Endresultat wieder fort.

Man bekommt schließlich, indem man $\log J$ nach q differentiiert und das Resultat etwas umschreibt:

$$
(25)\quad
\begin{cases}
\dfrac{M_T}{N\mu} = \dfrac{1}{N}\dfrac{d}{dq}\log J = \dfrac{y_1}{y_0}\Big[1 + 4\dfrac{\mu^2}{a^3 k T}\dfrac{y_0 y_2 - y_1^2}{y_0^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{\mu^4}{a^6 k^3 T^2} \\
\qquad \Big\{\dfrac{(9y_2 - y_0)(y_0 y_2 - y_1 y_3)}{y_0^2 y_1} - 16\dfrac{y_1^2}{y_0^4}(y_0 y_2 - y_1^2)\Big\}\Big]\,.
\end{cases}
$$

§ 6. Kleine Feldstärken.

Entwickelt man y_0, y_1, y_2 und y_3 in (25) nach Potenzen von q und läßt man quadratische und höhere Glieder fort, was bei kleinen Feldstärken zulässig ist, so erhält man nach einigen Berechnungen:

$$\frac{M}{N\mu} = \frac{1}{3}\frac{\mu H}{kT}\left[1 + \frac{4}{3}\frac{\mu^3}{a^3 kT}\left(1 + \frac{1}{5}\frac{\mu^3}{a^3 kT}\right)\right]. \tag{26}$$

Aus Gleichung (26) geht hervor, daß das mittlere Moment eines Elementarmagneten eine lineare Funktion von $\mu H/kT$, d. h. dem äußeren Feld direkt proportional ist.

Da μ selten den Wert $3 \cdot 10^{-20}$ C.G.S. erreicht, ist $q\,(=\mu H/kT)$ bei gewöhnlicher Temperatur von der Größenordnung $\frac{1}{10^9}\,H$. Da H maximal den Wert 50000 erreichen kann, bleibt q immer $\ll 1$. Die Reihenentwicklung ist daher bei den erreichbaren äußeren Feldern immer zulässig.

Bezeichnet man die Anzahl der Elementarmagnete per cm mit g, dann kann man nach Weiß setzen:

$$M = \alpha\left(H + \beta\frac{M}{N}g\right). \tag{27}$$

β hat die entsprechende Bedeutung für die Kette wie N_1 für einen ausgedehnten Körper (vgl. S. 2).

$\frac{M}{N}g$ gibt den Magnetisierungskoeffizienten der Kette an. Das Glied $\beta\frac{M}{N}g$ stellt das molekulare Feld der Kette dar.

Aus Gleichung (27) bekommt man:

$$M = \frac{\alpha H}{1 - \alpha\beta\frac{g}{N}} = \alpha H\left(1 + \frac{\alpha\beta}{N}g + \ldots\right). \tag{28}$$

Der Vergleich von Gleichung (26) und (28) ergibt:

$$\alpha = \frac{1}{3}\frac{N\mu^3}{kT} \tag{29}$$

und

$$\beta = \frac{4}{a^3 g}\left(1 + \frac{1}{5}\frac{\mu^3}{a^3 kT}\right). \tag{30}$$

Aus den Ausdrücken (27), (29) und (30) folgt:

$$M = \frac{1}{3}\frac{N\mu^3}{kT}\left[H + \frac{4}{a^3 g}\left(1 + \frac{1}{5}\frac{\mu^3}{a^3 kT}\right)\frac{M}{N}g\right]. \tag{31}$$

Die statistische Berechnung zeigt also, daß die molekulare Größe β eine Temperaturfunktion ist.

§ 7. Spezialisierung.

Der Ansdruck (26) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Elementarmagnete im Raume um ihre Mittelpunkte drehbar sind.

Stellt man die Bedingung auf, daß die Achsen der Elementarmagnete nur in einer Ebene drehbar sind, dann zeigt sich, daß die Reihenentwickelung (12) nicht integrierbar ist. Um J auswerten zu können, muß man den Ausdruck $e^{p\Phi+q\Psi}$ nach Potenzen von $p\,\Phi + q\,\Psi$ entwickeln.

Also nach (10)

$$(32)\quad \begin{cases} J = \int\cdots\int \Big\{1 + (p\Phi + q\Psi) + \frac{1}{2}[p^2\Phi^2 + 2pq\Phi\Psi + q^2\Psi^2] \\ \qquad + \frac{1}{6}[p^3\Phi^3 + 3p^2q\Phi^2\Psi + 3pq^2\Phi\Psi^2 + q^3\Psi^3] \\ \qquad + \frac{1}{24}[p^4\Phi^4 + 4p^3q\Phi^3\Psi + 6p^2q^2\Phi^2\Psi^2 + 4pq^3\Phi\Psi^3 \\ \qquad\qquad + q^4\Psi^4]\Big\}\, dS, \end{cases}$$

wobei

$$\Phi = \mu^2 \sum_1^{N-1} f_k \,^{1}), \quad \text{wo} \quad f_k = \sin\vartheta_k \sin\vartheta_{k+1} - 2\cos\vartheta_k \cos\vartheta_{k+1},$$

$$\Psi = \sum_1^N g_k, \quad \text{wo} \quad g_k = \cos\vartheta_k$$

und

$$dS = \frac{d\vartheta_1}{2\pi} \cdots \frac{d\vartheta_N}{2\pi}$$

ist.

Diese Reihenentwicklung gilt also nur für hohe Temperaturen und kleine Felder.

Wertet man die einzelnen Glieder in der Reihenentwickelung (32) aus und bildet Ausdrücke, die (18b) und (19) entsprechen, so bekommt man:

$$(33)\qquad \frac{M}{N\mu} = \frac{1}{2}\,\frac{\mu H}{kT}\left[1 + \frac{3}{16}\,\frac{\mu^4}{a^6 k^2 T^2} - \frac{1}{16}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)^2\right].$$

Bei kleinen Werten von H kann das letzte Glied fortgelassen werden. Vergleicht man den Ausdruck (33) mit (26),

---

1) Φ geht aus Formel (16) hervor, wenn man in dieser Formel $\varphi_{k+1} - \varphi_k = 0$ setzt. (Die Bedingung dafür, daß die Drehung in einer Ebene stattfindet.)

dann sieht man, daß das Glied mit $\mu^2 / a^3 k T$ im Ausdruck (33) nicht vorkommt. Dieser Umstand bewirkt, daß die Wechselwirkung in diesem Falle eine viel kleinere Rolle spielt als wenn diese einschränkende Bedingung nicht gilt. (Drehbarkeit im Raume).

Mit den früher benützten Werten von μ, a, k und T (S. 10) bekommt man nämlich

$$\frac{\mu^2}{a^3 k T} \cong 10^{-3}$$

und

$$\left(\frac{\mu^2}{a^3 k T}\right)^2 \cong 10^{-6}.$$

Setzt man diese Größen in die Ausdrücke (26) und (33) ein, sieht man, daß die Wechselwirkung in den zwei Fällen sich verhält wie: $1/6 \cdot 10^4$.

§ 8. Tiefe Temperaturen.

Es kann gezeigt werden, daß das Integral (10), von dem die ganze Lösung der Aufgabe abhängt, bei den Vereinfachungen, die man in der Nähe des absoluten Nullpunktes einführen kann, in geschlossener Form ausgewertet werden kann.

Zu dem Zwecke wollen wir den Exponenten in (10) folgendermaßen umformen.

Aus (8) und (16) folgt, wenn wir den Ausdruck $p\Phi + q\Psi$ mit E bezeichnen:

$$(34)\quad \begin{cases} E = p\Phi + q\Psi = -\dfrac{U}{kT} \\ \quad = p\mu^2 \sum_1^{N-1} {}_k \{\sin\vartheta_k \sin\vartheta_{k+1} \cos(\varphi_{k+1} - \varphi_k) - 2\cos\vartheta_k \cos\vartheta_{k+1}\} \\ \qquad\qquad + q \sum_1^N {}_k \cos\vartheta_k . \end{cases}$$

Stellt man die Bedingungsgleichungen dafür auf, daß die potentielle Energie und — was auf das gleiche hinauskommt — der Ausdruck (34) ein Minimum ist, findet man leicht folgende Lösung des Gleichungssystems:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \ldots = \vartheta_N = 0 .$$

In der Nähe des absoluten Nullpunkts, der durch ein Minimum der potentiellen Energie gekennzeichnet ist, kann daher in erster Näherung substituiert werden:

$$\sin\vartheta_k = \vartheta_k \quad \text{und} \quad \cos\vartheta_k = 1 - \tfrac{1}{2}\vartheta_k^2 .$$

Wir legen ein rechtwinkliges Koordinatensystem (ξ, η) zugrunde, senkrecht auf der Richtung $\mathfrak{H}$ (Fig. 1), mit dem Ursprung in a und mit der ξ-Achse in der Meridianebene abc. Zwischen den zwei Koordinatensystemen bestehen dann folgende Relationen:

$$(35)\quad \begin{cases} \sin\vartheta_k = \vartheta_k = \sqrt{\xi_k^2 + \eta_k^2}, \quad \cos\vartheta_k = 1 - \frac{1}{2}\vartheta_k^2 = 1 - \frac{1}{2}(\xi_k^2 + \eta_k^2) \\ \cos\varphi_k = \dfrac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \eta_k^2}}, \qquad \sin\varphi_k = \dfrac{\eta_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \eta_k^2}}. \end{cases}$$

Substituiert man die Ausdrücke (35) in (34), bekommt man:

$$(36)\quad \begin{cases} E = \dfrac{2p\mu^2 - q}{2}(\xi_1^2 + \xi_N^2 + \eta_1^2 + \eta_N^2) + \dfrac{4p\mu^2 - q}{2} \\ \qquad (\xi_2^2 + \xi_3^2 + \cdots + \xi_{N-1}^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \cdots + \eta_{N-1}^2) \\ \quad + p\mu^2(\xi_1\xi_2 + \xi_2\xi_3 + \cdots + \xi_{N-1}\xi_N + \eta_1\eta_2 + \eta_3\eta_3 \\ \qquad + \cdots + \eta_{N-1}\eta_N) - (2p\mu^2 - q)N. \end{cases}$$

Der Exponent in (10) stellt also eine quadratische Funktion dar. Da N eine sehr große Zahl repräsentiert, ist es zulässig, das erste und letzte rein quadratische Glied in ξ und η gleich den $N-2$ übrigen zu setzen.

Da die potentielle Energie und deshalb auch der Exponent in (10) beim absoluten Nullpunkt ein Minimum hat, und daher die Exponentialfunktion selbst $e^{-\frac{U}{kT}}$ in diesem Punkte ein Maximum annimmt, ist es zulässig, die Integrationsgrenzen in (10) von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erweitern.

Setzt man

$$(37)\qquad -\frac{4p\mu^2 - q}{2} = m \quad \text{und} \quad -\frac{p\mu^2}{2} = n,$$

so folgt aus (10) unter Berücksichtigung von (36)

$$J = e^{-(2p\mu^2 - q)N} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-m\left[\sum_1^N \xi_k^2 + \sum_1^N \eta_k^2\right] - 2n\left[\sum_1^{N-1} \xi_k \xi_{k+1} + \sum_1^{N-1} \eta_k \eta_{k+1}\right]} d\xi_1 \ldots d\xi_N \cdot d\eta_1 \ldots d\eta_N.$$

Mit Benützung der Integrationsformel[1]):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mx^2 - 2nx}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{m}} \cdot e^{\frac{n^2}{m}}$$

1) Vgl. z. B. H. Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. 5. Aufl. Bd. 1. S. 28. Braunschweig 1910.

und indem man sukzessive nach $\xi_1\,\xi_2$ usw. integriert, ergibt sich:

$$(38)\quad J^2 = e^{-2(2p-q)N}\,\frac{\pi^{2N}}{\left\{m\left(m-\frac{n^2}{m}\right)\left(m-\frac{n^2}{\beta_1}\right)\left(m-\frac{n^2}{\beta_2}\right)\ldots\left(m-\frac{n^2}{\beta_{N-2}}\right)\right\}^2};$$

dabei ist:

$$(38a)\quad \begin{cases} \beta_1 = m - \dfrac{n^2}{m},\quad \beta_2 = m - \dfrac{n^2}{\beta_1},\quad \beta_3 = m - \dfrac{n^2}{\beta_2}, \\ \qquad\qquad \ldots\ \beta_{N-2} = m - \dfrac{n^2}{\beta_{N-3}}. \end{cases}$$

Substituiert man im Ausdrucke (38)

$$(38b)\quad \beta_1 = m\gamma_1,\quad \beta_2 = m\gamma_2,\quad \ldots\ \beta_{N-2} = m\cdot\gamma_{N-2},$$

wo $\gamma_1, \gamma_2, \ldots \gamma_{N-2}$ neue Variablen sind, ergibt sich:

$$(39)\quad \begin{cases} J^2 = e^{-2(2p-q)N}\,\dfrac{\pi^{2N}}{m^{2N}\left[1\cdot\left(1-\frac{n^2}{m^2}\right)\left(1-\frac{n^2}{m^2\gamma_1}\right)\left(1-\frac{n^2}{m^2\gamma_2}\right)\right.} \\ \qquad\qquad \left.\ldots\left(1-\frac{n^2}{m^2\gamma_{N-2}}\right)\right]^2 \end{cases}$$

und wenn man die eckige Klammer in der Formel (39) mit P und

$$(40)\quad \frac{n}{m} = \frac{1}{4}\,\frac{1}{1+\frac{Ha^2}{4\mu}}$$

mit ε bezeichnet:

$$(41)\quad \begin{cases} \log P = \log(1-\varepsilon^2) + \log\left(1-\dfrac{\varepsilon^2}{\gamma_1}\right) + \log\left(1-\dfrac{\varepsilon^2}{\gamma_2}\right) \\ \qquad\qquad + \ldots + \log\left(1-\dfrac{\varepsilon^2}{\gamma_{N-2}}\right). \end{cases}$$

Entwickelt man die Logarithmen im Ausdruck (41) nach Potenzen von ε^2, ε^2/γ_1 usw. und substituiert man in den Reihenentwicklungen nach (38a) und (38b)

$$\frac{1}{\gamma_1} = \frac{1}{1-\varepsilon^2} = 1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^4 + \ldots;$$

$$\frac{1}{\gamma_2} = \frac{1}{1-\frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2}} = 1 + \varepsilon^2 + 2\varepsilon^4 + \ldots \text{ usw.},$$

so kann man den Ausdruck (41) folgendermaßen schreiben:

$$(42)\quad \log P = -N\frac{n^2}{m^2}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{n^2}{m^2} + 3\frac{n^4}{m^4} + \ldots\right].$$

Diese Reihe konvergiert, wenn $\frac{n}{m} < 1$, d. h. nach (40), wenn

$$\frac{1}{4}\,\frac{1}{1+\frac{Ha^3}{4\mu}} < 1. \tag{42'}$$

Die Bedingung (42') ist für genügend hohe Felder H erfüllt.

In erster Näherung kann man sich daher auf die zwei ersten Glieder in der Reihe (42) beschränken.

Dann ergibt sich aus den Formeln (39) und (42)

$$\left\{\begin{aligned}\log J = &-N(2p\mu^2 - q) + N\\ &\left[\log\pi - \log m + \frac{n^2}{m^2} + \frac{3}{2}\,\frac{n^4}{m^4} + \ldots\right].\end{aligned}\right. \tag{43}$$

Nach (10), (11) und (43) wird dann:

$$\frac{M_T}{N\mu} = \frac{d}{dq}\log J = 1 - \frac{1}{2m}\left[1 + 2\frac{n^2}{m^2} + \ldots\right]. \tag{44}$$

Hier wird n/m durch den Ausdruck (40) bestimmt. m hat nach (37) und (8) den Wert

$$m = 2\frac{\mu^2}{a^3 kT} + \frac{\mu H}{2kT}. \tag{44'}$$

Danach wird $M_T/N\mu$ vom äußeren Felde abhängig sein, und als Funktion des Feldes einen Verlauf zeigen, wie ihn Fig. 3 für verschiedene Temperaturen darstellt.

Um die Feldabhängigkeit von $M/N\mu$ sowohl für schwache wie starke Felder darstellen zu können, ist in Fig. 3 $\log H$ an Stelle von H als Abszisse eingetragen.[1])

Da die Ableitung (44) nicht für extrem schwache äußere Felder besteht (der Ausdruck $q = \mu H/kT$ wird nämlich unbestimmt, wenn sowohl T wie $H \longrightarrow 0$ geht), sind die Kurven auf ihren ersten Strecken gestrichelt.

Die Kurven zeigen, daß das mittlere Moment der Elementarmagnete bei einem kleineren äußeren Felde plötzlich steigt; es wird dann fast konstant für Felder bis auf etwa 1000 C.G.S., steigt dann allmählich bis H etwa 10^6 und strebt dann nachher

1) Bei der Auswertung sind für die Größen μ, a und k dieselben Werte wie früher benutzt. (Vgl. S. 10.)

einem Maximum zu. Der erste plötzliche Anstieg der Kurven, hat seine Ursache in dem molekularen Felde, das durch die Wechselwirkung der Elementarmagnete zustande kommt. Die absolute Sättigung tritt erst bei ungeheuer großen Feldern ein. In paramagnetischen Substanzen würde eine derartige Sättigung auch nach der Langevinschen Theorie für sehr große Felder

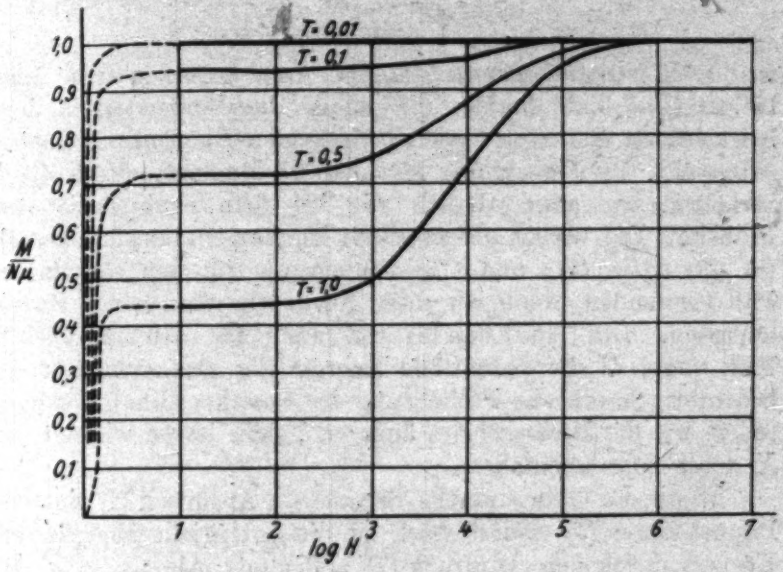


Fig. 8.

eintreten. Fig. 8 zeigt zugleich, daß die Sättigung schon für kleine Felder bei $T = 0{,}01$ eintritt.

Die Kette zeigt also bei niedrigen Temperaturen Eigenschaften, die charakteristisch sind für die ferromagnetischen Körper. Außerdem zeigt die Berechnung, daß die Kette bei hohen Temperaturen die ferromagnetischen Eigenschaften verliert und in einen paramagnetischen Körper übergeht. Der Übergang von dem einen in den andern Zustand findet in der Nähe des absoluten Nullpunkts statt. Ob dieser Übergang bei dem Raumgitter erst bei hohen Temperaturen stattfindet, und ob die Wechselwirkung in der Weise auch quantitativ die ferromagnetischen Eigenschaften erklären kann, darauf können nur die weiteren Ausführungen Antwort geben.

Das Raumgitter.

§ 9. Die Fundamentalausdrücke.

Die Rechnung ist analog durchzuführen für das räumliche Problem wie bei dem eindimensionalen Problem.

Die Elementarmagnete denken wir uns in den Eckpunkten eines kubischen Raumgitters angeordnet. Ihre Koordinaten lassen sich also in folgender Form darstellen:

$$X = a \cdot l, \quad Y = a \cdot m, \quad Z = a \cdot n,$$

wo a die Gitterkonstante angibt und l, m, n von Eins bis zu einer Zahl laufen, die gerade dem äußersten in dem betrachteten Raumgitter sich befindenden Elementarmagneten entspricht. Bei Berechnung des mittleren Momentes des Körpers verfahren wir ganz ähnlich wie bei dem eindimensionalen Problem. Die vorher aufgestellten Fundamentalausdrücke (3), (8), (9), (10), (11) und (12) können wir für den räumlichen Fall verwenden, wenn wir diese Ausdrücke dem neuen Zweck anpassen. Der Ausdruck (3) gilt auch für den räumlichen Fall, wenn U die potentielle Energie des gesamten Körpers bedeutet. Sowohl die Polrichtung des Polarkoordinatensystems (ϑ, φ) wie die Richtung des äußeren Feldes lassen wir mit der X-Achse zusammenfallen.

Wenn die erste einfache Summe im Ansdruck (7) mit der Doppelsumme (5) ersetzt wird, ist die potentielle Energie des Körpers durch den Ausdruck (7) bestimmt. Also:

$$(45)\quad \begin{cases} U = \frac{1}{2} \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left\{ (m_k, m_i) - 3 \left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}} \right) \left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}} \right) \right\} \\ \qquad\qquad - \sum_1^N{}_k \left(\frac{m_k}{\mu}, \frac{\mathfrak{H}}{H} \right) \mu H . \end{cases}$$

Setzt man:

$$(46)\quad \begin{cases} \frac{1}{2} \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\frac{a}{r_{ki}} \right)^3 f_{ki} = \frac{1}{2} \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}} \right)^3 \cdot f_{ki} = \Phi , \\ \quad \text{wo } \varrho_{ki} = \frac{r_{ki}}{a} \text{ und } f_{ki} = (m_k, m_i) - 3 \left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}} \right) \left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}} \right), \\ \sum_1^N{}_k g_k = \Psi, \quad \text{wo } g_k = \left(\frac{m_k}{\mu}, \frac{\mathfrak{H}}{H} \right), \end{cases}$$

$$(46)\left\{\begin{array}{l} p = -\dfrac{1}{a^3 k T}, \qquad q = \dfrac{\mu H}{k T} \\ \text{und} \\ d\mathcal{S} = \dfrac{d\Omega_1}{4\pi}, \dfrac{d\Omega_2}{4\pi} \ldots \dfrac{d\Omega_N}{4\pi}, \end{array}\right.$$

so stellt der Ausdruck (9) das mittlere Moment des Körpers dar.

§ 10. Erste Näherung.

Bei der Berechnung des Zustandsintegrals (12) hat man auch hier wie bei dem eindimensionalen Problem die Ausdrücke (13a) und (13b) auszuwerten. Das erste dieser Integrale bleibt unveränderlich, das zweite berechnet sich in ähnlicher Weise wie (13b), nur muß man beachten, daß der Vektor $\mathfrak{r}_{ki}$ im allgemeinen nicht mit dem Vektor $\mathfrak{H}$ zusammenfällt, wie vorher $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{H}$ (vgl. Fig. 1).

Nach (13b) und (46) bekommt man:

$$D_1' = \tfrac{1}{2} p \int \ldots \int e^{q \sum_1^N k \left(\frac{\mathfrak{m}_k}{\mu}, \frac{\mathfrak{H}}{H}\right)} \sum_1^N \sum_1^N \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left\{(\mathfrak{m}_k, \mathfrak{m}_i) - 3\left(\mathfrak{m}_k, \frac{\mathfrak{r}_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(\mathfrak{m}_i, \frac{\mathfrak{r}_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\} d\mathcal{S}$$

$$= \tfrac{1}{2} p \sum_1^N k \sum_1^N i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \int \ldots \int e^{q \sum_1^N k \left(\frac{\mathfrak{m}_k}{\mu}, \frac{\mathfrak{H}}{H}\right)} \left\{(\mathfrak{m}_k, \mathfrak{m}_i) - 3\left(\mathfrak{m}_k, \frac{\mathfrak{r}_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(\mathfrak{m}_i, \frac{\mathfrak{r}_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\} d\mathcal{S}.$$

Da die Größen ϱ bei den Integrationen als Konstanten aufzufassen sind, ist die letzte Umformung zulässig.

Um dieses Integral auszuwerten, substituiert man in ähnlicher Weise wie früher bei Berechnung von (13b).

Bezeichnet δ_{ki} den Winkel zwischen dem Vektor $\mathfrak{r}_{ki}$ und der Richtung von $\mathfrak{H}$, bekommt man:

$$(47) \qquad D_1' = \tfrac{1}{3} p \mu^2 \sum_1^N k \sum_1^N i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 y_0^{N-2} y_1^2 (1 - 3\cos^2 \delta_{ki}).$$

Da die Richtung von $\mathfrak{H}$ mit der X-Achse zusammenfällt, so wird:

$$(48) \qquad \cos^2 \delta_{ki} = \frac{l^2}{l^2 + m^2 + n^2}.$$

Außerdem hat man:

$$\left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 = \frac{1}{(l^2+m^2+n^2)^{3/2}}. \tag{48a}$$

l, m und n gibt die Koordinaten des i^{ten} Elementarmagneten mit der Gitterkonstante a dividiert an, wenn der k^{te} Elementarmagnet zum Koordinatenanfangspunkt gewählt wird.

In erster Näherung ergibt sich nach (12), (14) und (47):

$$J = \int\dots\int e^{q\Psi}(1 + p\Phi + \dots)\, d\mathcal{S}$$
$$= y_0^N\left[1 + \tfrac{1}{2}p\mu^2\left(\frac{y_1}{y_0}\right)^2 \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki})\right]$$

und

$$\log J = N\log y_0 + \tfrac{1}{2}p\mu^2\left(\frac{y_1}{y_0}\right)^2 \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki}). \tag{49}$$

Als Ausdruck für das mittlere Moment M des Raumgitters bekommt man dann:

$$\begin{cases} \dfrac{M}{N\mu} = \dfrac{1}{N}\dfrac{d}{dq}\log J = \dfrac{y_1}{y_0}\left[1 + p\mu^2\dfrac{y_0 y_2 - y_1^2}{y_0^2}\sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\dfrac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \right. \\ \qquad\qquad \left. (1 - 3\cos^2\delta_{ki})\right] \\ \quad = \left(\operatorname{cotg}_h q - \dfrac{1}{q}\right)\left[1 + p\mu^2\dfrac{d}{dq}\left(\operatorname{cotg}_h q - \dfrac{1}{q}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\dfrac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki})\right]. \end{cases} \tag{50}$$

Nach (48) und (48a) kann der Summenausdruck in (50) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{cases} \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \left(\dfrac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki}) = N\sum_1^N{}_i \left(\dfrac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki}) \\ \quad = N\left[\sum_1^N \dfrac{1}{(l^2+m^2+n^2)^{3/2}} - 3\sum_1^N \dfrac{1}{(l^2+m^2+n^2)^{3/2}}\dfrac{l^2}{l^2+m^2+n^2}\right]. \end{cases} \tag{51}$$

Jetzt kommt es darauf an, geschickt zu summieren. Für das kubische Raumgitter ist es leicht einzusehen, daß:

$$(52)\quad \left\{ \begin{aligned} &\sum \frac{l^2}{(l^2+m^2+n^2)^{5/2}} = \sum \frac{m^2}{(l^2+m^2+n^2)^{5/2}} \\ &= \sum \frac{n^2}{(l^2+m^2+n^2)^{5/2}} = \frac{1}{3} \sum \frac{1}{(l^2+m^2+n^2)^{3/2}}, \end{aligned} \right.$$

wenn die Summation sich über eine ganze Anzahl von Würfeln erstreckt.

Nach den Relationen (52) folgt, daß das letzte Glied in der eckigen Klammer in (51) dem ersten Glied numerisch gleich, aber vom entgegengesetzten Zeichen ist. Das letzte Glied in (50) wird also Null und man bekommt:

$$(53)\qquad \frac{M}{N\mu} = \operatorname{cotg}_h q - \frac{1}{q}.$$

In erster Näherung erhalten wir also den bekannten Langevinschen Ausdruck.

§ 11. Zweite Näherung.

Die Rechnung soll deshalb auch in zweiter Näherung durchgeführt werden. Es handelt sich also noch darum, das letzte der drei Integrale in der Reihenentwickelung (12) auszuwerten.

Nach (12) und (46) ist:

$$(54)\quad \left\{ \begin{aligned} D_2' &= \frac{1}{2} p^2 \int \dots \int e^{q\Psi} \Phi^2 \, d\mathcal{S} \\ &= \frac{1}{2} p^2 \int \dots \int e^{q\Psi} \frac{1}{2} \sum_1^N{}^{k} \sum_1^N{}^{i} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 f_{ki} \\ &\qquad \cdot \frac{1}{2} \sum_1^N{}^{k'} \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{k'i'}}\right)^3 f_{k'i'} \, d\mathcal{S}, \end{aligned} \right.$$

wo

$$(55)\quad \left\{ \begin{aligned} f_{ki} f_{k'i'} &= (m_k, m_i)(m_{k'}, m_{i'}) \\ &\quad - 3(m_k, m_i)\left(m_{k'}, \frac{r_{k'i'}}{r_{k'i'}}\right)\left(m_{i'}, \frac{r_{k'i'}}{r_{k'i'}}\right) \\ &\quad - 3(m_{k'}, m_{i'})\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right) \\ &\quad - 9\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_{k'}, \frac{r_{k'i'}}{r_{k'i'}}\right)\left(m_{i'}, \frac{r_{k'i'}}{r_{k'i'}}\right). \end{aligned} \right.$$

Die Auswertung vom Ausdruck (54) ist so zu verstehen: Entwickelt man die vierfache Summe in (54), so bekommt man eine Reihe von Gliedern, die den folgenden Kombinationen entsprechen:

(56)
$$\begin{cases} 1.\ k,\ i,\ k' \text{ und } i' \text{ alle verschieden.} \\ 2.\ 2 \text{ Indizies sind gleich, und 2 sind verschieden.} \\ 3.\ 2 \text{ und 2 Indizies paarweise gleich.} \end{cases}$$

Das allgemeine Glied in der Summe (54), daß die Kombination 1. entspricht, und welches wir mit P bezeichnen wollen, kann man so schreiben:

(57)
$$\begin{cases} P = \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{k'i'}}\right)^3 \int\cdots\int e^{q\Psi} \left\{(m_k, m_i) - 3\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\} \\ \qquad \cdot \left\{(m_{k'}, m_{i'}) - 3\left(m_{k'}, \frac{r_{k'i'}}{r_{k'i'}}\right)\left(m_{i'}, \frac{r_{k'i'}}{r_{k'i'}}\right)\right\} dS \\ \text{und entsprechend für die Kombinationen 2. und 3.} \\ Q = \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{ki'}}\right)^3 \int\cdots\int e^{q\Psi} \left\{(m_k, m_i) - 3\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\} \\ \qquad \cdot \left\{(m_k, m_{i'}) - 3\left(m_k, \frac{r_{ki'}}{r_{ki'}}\right)\left(m_{i'}, \frac{r_{ki'}}{r_{ki'}}\right)\right\} dS, \\ R = \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \int\cdots\int e^{q\Psi} \left\{(m_k, m_i) - 3\left(m_k, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\left(m_i, \frac{r_{ki}}{r_{ki}}\right)\right\}^2 dS. \end{cases}$$

Bei der Mittelwertsbildung sind die Größen $\varrho_{ki}, \varrho_{k'i'}$ usw. als Konstanten zu betrachten. Man darf sie daher vor die einzelnen Integrationszeichen setzen. Da alle Glieder derselben Kombination ganz ähnlich gebaut sind, sind sie alle leicht hinzuschreiben, wenn P, Q und R ausgewertet sind.

Bevor wir die Summation ausführen können, müssen wir erst die Mittelwerte (57) berechnen.

Multipliziert man die eckigen Klammern in den Ausdrücken (57) aus, bekommt man insgesamt 11 Mittelwerte auszuwerten. Die Integrale, die wir hier zu berechnen haben, sind ganz analog denjenigen, die wir früher für die erste Näherung berechnet haben, nur wird die Rechnung für die zweite Näherung bedeutend komplizierter.

Die notwendigen Substitutionen bei der Auswertung der Integrale bekommt man leicht aus den sphärischen Dreiecken, die auf der Einheitskugel entstehen, wenn die Vektoren m_k,

$m_{k\iota}$, m_i, $m_{\iota'}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{r}_{k\iota}/r_{k\iota}$ und $\mathfrak{r}_{\iota'\nu'}/r_{\iota'\nu'}$ vom Zentrum derselben abgetragen werden.

Die Resultate der Mittelwertsbildung werden weiter unten mitgeteilt.[1])

Es ergibt sich:

$$(57')\quad \begin{cases} P = \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3\left(\frac{1}{\varrho_{\iota'\nu'}}\right)^3 \mu^4 y_0^{N-4} y_1^4 (1-3\cos^2\delta_{ki})(1-3\cos^2\delta_{\iota'\nu'}), \\ Q = \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3\left(\frac{1}{\varrho_{\iota'\nu'}}\right)^3 \mu^4 y_0^{N-3} y_1^2 \{y_2(1-3\cos^2\delta_{ki})(1-3\cos^2\delta_{\iota'\nu'}) \\ \qquad + \tfrac{1}{2}(y_0-y_2)\cos\delta_{ki}\cos\delta_{\iota'\nu'}(\cos\psi_{ki}\cos\psi_{\iota'\nu'} \\ \qquad\qquad + \cos\chi_{ki}\cos\chi_{\iota'\nu'})\}, \\ R = \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \mu^4 y_0^{N-2}\{y_2^2 + \tfrac{1}{2}(y_0-y_2)^2 - 6[y_2^2\cos^2\delta_{ki} \\ \qquad + \tfrac{1}{4}(y_0-y_2)^2\sin^2\delta_{ki}] + 9[y_2^2\cos^4\delta_{ki} \\ \qquad + y_2(y_0-y_2)\sin^2\delta_{ki}\cos^2\delta_{ki} + \tfrac{1}{4}(y_0-y_2)^2\sin^4\delta_{ki}]\} \end{cases}$$

Die Richtung der Verbindungslinie zwischen dem k^{ten} und i^{ten} Elementarmagneten ($\mathfrak{r}_{ki}$) ist im Koordinatensystem X, Y, Z durch die Winkel δ_{ki}, ψ_{ki}, χ_{ki} bestimmt.

Wir wollen in die Ausdrücke (57') folgende Abkürzungen einführen:

$$(58)\quad \begin{cases} \alpha_{ki,\,\iota'\nu'} = y_0^{N-4} y_1^4 (1-3\cos^2\delta_{ki})(1-3\cos^2\delta_{\iota'\nu'}), \\ \beta_{ki,\,\iota'\nu'} = y_0^{N-3} y_1^2 [y_2(1-3\cos^2\delta_{ki})(1-3\cos^2\delta_{\iota'\nu'}) \\ \qquad + \frac{1}{2}(y_0-y_2)\cos\delta_{ki}\cos\delta_{\iota'\nu'}(\cos\psi_{ki}\cos\psi_{\iota'\nu'} \\ \qquad\qquad + \cos\chi_{ki}\cos\chi_{\iota'\nu'})], \\ \varepsilon_{ki} = y_0^{N-2}\left[\frac{5}{4}y_0^2 - \frac{5}{2}y_0y_2 + \frac{9}{4}y_2^2 + (-3y_0^2 \right. \\ \qquad\qquad + 15y_0y_2 - 18y_2^2)\cos^2\delta_{ki} \\ \qquad \left. + \left(\frac{9}{4}y_0^2 - \frac{27}{2}y_0y_2 + \frac{81}{4}y_2^2\right)\cos^4\delta_{ki}\right]. \end{cases}$$

Die Ausdrücke (57') kann man dann folgendermaßen vereinfacht so schreiben:

$$(57'')\quad \begin{cases} P = \mu^4\left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3\left(\frac{1}{\varrho_{\iota'\nu'}}\right)^3 \alpha_{ki,\,\iota'\nu'}, \\ Q = \mu^4\left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3\left(\frac{1}{\varrho_{\iota'\nu'}}\right)^3 \beta_{ki,\,\iota'\nu'}, \\ R = \mu^4\left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \varepsilon_{ki}. \end{cases}$$

1) Die Bedeutung von y_0, y_1 usw. vgl. die Ausdrücke (15).

Nachdem die Mittelwertsbildung jetzt erledigt ist, bleibt noch übrig, den Ausdruck (54) zu summieren.

Da die Mittelwerte α, β und ε (58) nicht alle gleich sind, ist es nicht möglich, den Ausdruck (54) als eine einzige vierfache Summe auszuwerten. Wir müssen anders verfahren.

Ersetzen wir den Ausdruck (54) mit der Summe

$$\tfrac{1}{8} p^2 \mu^4 \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \sum_1^N{}_{k'} \sum_1^N{}_{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \alpha_{ki,\,k'i'},$$

so enthält diese Summe auch alle Glieder der Kombinationen 2. und 3. (vgl. (56)). Diese Glieder müssen wir daher nachher von der vierfachen Summe subtrahieren. Wie wir später sehen werden, kann man diese Glieder durch eine dreifache und eine zweifache Summe ersetzen. Um diejenigen Glieder in (54), die der Kombination 2. entsprechen, zu berücksichtigen, müssen wir weiter eine dreifache Summe, deren Glieder mit $\beta_{ki,\,ki'}$ multipliziert sind, addieren. Da aber diese Summe alle Glieder der Kombination 3. enthält, müssen wir weiter so verfahren wie früher: Wir subtrahieren von der letzten dreifachen Summe eine zweifache Summe, deren Glieder mit $\beta_{ki,\,ki}$ multipliziert sind. Endlich müssen durch eine zweifache Summe diejenigen Glieder in (54), die der Kombination 3. entsprechen, berücksichtigt werden.

Wenn wir (57″) und die folgenden Relationen, welche leicht deduzierbar sind:

$$(59)\quad \begin{cases} \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \sum_1^N{}_{k'} \sum_1^N{}_{i'} e_{ki}{}^3 e_{k'i'}{}^3 = 4\Big\{\sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \sum_1^N{}_{i'} e_{ki}{}^3 \cdot e_{ki'}{}^3 \\ \qquad - \tfrac{1}{2} \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i e_{ki}{}^6 + 2\,[e_{13}{}^3 e_{34}{}^3 + e_{13}{}^3 e_{24}{}^3 + \dots \text{ (alle} \\ \qquad \text{Glieder der Kombination } k \neq i \neq k' \neq i')]\Big\}, \\ \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i \sum_1^N{}_{i'} e_{ki}{}^3 e_{ki'}{}^3 = \sum_1^N{}_k \sum_1^N{}_i e_{ki}{}^6 + 2\,[e_{12}{}^3 e_{13}{}^3 + e_{12}{}^3 e_{14}{}^3 \\ \qquad + \dots \text{(alle Glieder der Kombination } k = k',\, i \neq i')], \\ \sum_1^N \sum_1^N e_{ki}{}^6 = 2\,[e_{12}{}^6 + e_{13}{}^6 + \dots \text{ (alle Glieder der Kombi-} \\ \qquad \text{nation } k = k',\, i = i')] \end{cases}$$

berücksichtigen, kann der Ausdruck (54) so geschrieben werden:

$$
(60)\quad \left\{\begin{aligned} D_3' = \tfrac{1}{8} p^2 \mu^4 \Big[& \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{k'} \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{k'i'}}\right)^3 \alpha_{ki,k'i'} \\ & - 4 \Big\{ \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{ki'}}\right)^3 \alpha_{ki,ki'} \\ & - \tfrac{1}{2} \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \alpha_{ki,ki} \Big\} \\ & + 4 \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{ki'}}\right)^3 \beta_{ki,ki'} \\ & - 4 \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \beta_{ki,ki} + 2 \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \varepsilon_{ki} \Big] . \end{aligned}\right.
$$

Die Aufgabe läuft also nach (60) darauf hinaus, vier-, drei- und zweifache Summen auszuwerten.

Wenn man die Ausdrücke (58) berücksichtigt, kann man die vierfache Summe so schreiben:

$$
\begin{aligned} \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{k'} \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{k'i'}}\right)^3 \alpha_{ki,k'i'} &= y_0^{N-4} y_1^4 \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{k'} \sum_1^N{}^{i'} \\ & \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{k'i'}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki})(1 - 3\cos^2\delta_{k'i'}) \\ &= y_0^{N-4} y_1^4 \left\{ \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki}) \right\}^2 \\ &= y_0^{N-4} y_1^4 \left\{ N \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki}) \right\}^2 . \end{aligned}
$$

Da die eckige Klammer nach (51) und (52) den Wert Null hat, fällt die vierfache Summe weg.

Die erste dreifache Summe kann so geschrieben werden:

$$
\begin{aligned} \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{ki'}}\right)^3 \alpha_{ki,ki'} &= y_0^{N-4} y_1^4 \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 \left(\frac{1}{\varrho_{ki'}}\right)^3 \\ & \cdot (1 - 3\cos^2\delta_{ki})(1 - 3\cos^2\delta_{ki'}) \\ = y_0^{N-4} y_1^4 \sum_1^N{}^k \Big[\sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 & (1 - 3\cos^2\delta_{ki}) \sum_1^N{}^{i'} \left(\frac{1}{\varrho_{ki'}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki'}) \Big] \\ &= y_0^{N-4} y_1^4 N \Big[\sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^3 (1 - 3\cos^2\delta_{ki}) \Big]^2 = 0 , \end{aligned}
$$

weil die Summe, die in der eckigen Klammer steht, Null ist.

In ähnlicher Weise kann man zeigen, daß auch die zweite dreifache Summe in (60) Null ist.

Es bleibt dann übrig, die drei zweifachen Summen in (60) zu berechnen.

Die erste von diesen Summen kann man nach (58) so schreiben:

$$(61)\quad \begin{cases} \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \alpha_{ki,\,ki} = y_0{}^{N-4} y_1{}^4 \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 (1-3\cos^2\delta_{ki})^2 \\ \qquad = y_0{}^{N-4} y_1{}^4 N \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 (1-3\cos^2\delta_{ki})^2. \end{cases}$$

Ganz in entsprechender Weise kann man die nächste zweifache Summe in (60) unter Berücksichtigung von (58) so schreiben:

$$(62)\quad \begin{cases} \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \beta_{ki,\,ki} = y_0{}^{N-3} y_1{}^2 N \Big[y_2 \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 (1-3\cos^2\delta_{ki})^2 \\ \qquad + \tfrac{1}{3}(y_0 - y_2) \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^2\delta_{ki}(1-\cos^2\delta_{ki}) \Big]. \end{cases}$$

Die dritte zweifache Summe in (60) schreiben wir vorläufig so auf:

$$(63)\qquad \sum_1^N{}^k \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \varepsilon_{ki} = N \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \varepsilon_{ki}.$$

Was die Auswertung der verschiedenen Summen in (60) betrifft, kann man das Resultat so zusammenfassen: die vier- und dreifachen Summen bekommen alle den Wert Null. Die zweifachen Summen haben wir so entwickelt, daß sie leicht numerisch auswertbar sind.

Der Ausdruck (60) und dadurch auch das Zustandsintegral ist jetzt auswertbar.

Aus den Ausdrücken (12), (13a), (14) und (60) bis (63) folgt, wenn man berücksichtigt, daß (vgl. (51) und (52)):

$$\sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^2\delta_{ki} = \frac{1}{3} \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6,$$

$$J = y_0{}^N \Big[1 + \frac{1}{4} p^2 \mu^4 N \Big\{ - \frac{y_1{}^2 (2 y_2 y_0 - y_1{}^2)}{y_0{}^4} \Big[- \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 + 9 \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^4\delta_{ki} \Big] - \frac{y_1{}^2 (y_0 - y_2)}{y_0{}^3} \Big[\frac{1}{3} \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 - \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^4\delta_{ki} \Big] + \Big[\frac{1}{4} + \frac{5}{2}\frac{y_2}{y_0} - \frac{15}{4}\left(\frac{y_2}{y_0}\right)^2 \Big] \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 + \Big[\frac{9}{4} - \frac{27}{2}\frac{y_2}{y_0} + \frac{81}{4}\left(\frac{y_2}{y_0}\right)^2 \Big] \sum_1^N{}^i \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^4\delta_{ki} \Big\} \Big]$$

und

$$\log J = N \log y_0 + \tfrac{1}{4} p^2 \mu^4 N \{ \quad \}.$$

Das mittlere Moment eines Elementarmagneten im Verhältnis zur absoluten Größe desselben ist dann:

$$(64)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{M_T}{N\mu} = \frac{1}{N}\frac{d}{dy}\log J = \frac{y_1}{y_0}\Big[1 + \frac{1}{4}p^2\mu^4 \\ \Big\{ -2a_0\Big[\frac{2y_0y_2^2 + y_0y_1y_2 - 5y_1^2y_2}{y_0^2} + 2\Big(\frac{y_1}{y_0}\Big)^4\Big] \\ - a_1\frac{2y_0y_2(y_0 - y_2) + y_1(3y_1y_2 - 2y_0y_1 - y_0y_2)}{y_0^2} \\ + \frac{(a_2y_0 + 2a_2y_2)(y_0y_2 - y_1y_2)}{y_0^2y_1}\Big\}\Big]. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist:

$$(64')\quad \left\{ \begin{aligned} a_0 &= -\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 + 9\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 \cos^4\vartheta_{kl}, \\ a_1 &= +\frac{1}{8}\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 - \sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 \cos^4\vartheta_{kl}, \\ a_2 &= +\frac{5}{2}\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 - \frac{27}{2}\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 \cos^4\vartheta_{kl}, \\ a_3 &= -\frac{15}{4}\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 + \frac{81}{4}\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 \cos^4\vartheta_{kl}. \end{aligned} \right.$$

§ 12. Das kubische und zentriert-kubische Raumgitter.

Um das Resultat (64) auswerten zu können, müssen die Konstanten a_0, a_1, a_2 und a_3 berechnet werden.

Die Rechnung ist für das kubische System und das zentriert-kubische System durchgeführt. Das letztere wurde neben dem rein kubischen auch berücksichtigt, weil die Röntgenanalyse gezeigt hat, daß das Eisen in diesem System kristallisiert.

Die Summationen der Ausdrücke (64') sind für zwei Kuben des Raumgitters ausgeführt und die Beiträge (die übrigens relativ klein sind), die die übrigen Elementarmagneten zu den respektiven Summen liefern, sind durch Integrale in Rechnung getragen.

Die in dieser Weise berechneten Konstanten

$$\sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 \quad \text{und} \quad \sum_1^N{}' \Big(\frac{1}{\varrho_{kl}}\Big)^6 \cos^4\vartheta_{kl}$$

mögen hier für die zwei Kristallsysteme angegeben werden:

1. *Das kubische System.*

$$\sum_1^N{}' \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 = 8{,}36 \quad \text{und} \quad \sum_1^N{}' \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^4 \delta_{ki} = 2{,}45 .$$

Nach (64′) wird dann:

$$a_0 = 13{,}66, \quad a_1 = 0{,}34, \quad a_2 = -12{,}3, \quad a_3 = 18{,}2.$$

2. *Das zentriert-kubische System*:

$$\sum_1^N{}' \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 = 28{,}84 \quad \text{und} \quad \sum_1^N{}' \left(\frac{1}{\varrho_{ki}}\right)^6 \cos^4 \delta_{ki} = 4{,}92 ,$$

Nach (64′) wird:

$$a_0 = 15{,}39, \quad a_1 = 4{,}69, \quad a_2 = 5{,}6, \quad a_3 = -8{,}5.$$

Da der Ausdruck (64) ziemlich kompliziert und wenig übersichtlich ist, wollen wir denselben nach Potenzen von $q\,(=\mu H/kT)$ entwickeln und mit Gliedern in q^2 abbrechen.

Da wir früher das Zustandsintegral J, auf welches die ganze Entwicklung sich stützte, nach der Reihenentwicklung (12) nur nach Potenzen von $p\Phi$, das will nach (8) heißen, nach Potenzen von $\mu^2/a^3 kT$, entwickelt haben, gelten die bisherigen Entwicklungen für hohe Temperaturen aber für beliebige Feldstärken.

Für das kubische Raumgitter bekommt man:

$$(65)\quad \begin{cases} \dfrac{M_T}{N\mu} = \dfrac{1}{3}\,\dfrac{\mu H}{kT}\left[\left\{1 - \dfrac{6{,}27}{4}\left(\dfrac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 + \ldots\right\}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \left(\dfrac{\mu H}{kT}\right)^2 \left\{\dfrac{2{,}56}{4}\left(\dfrac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 - \dfrac{1}{15}\right\}\right] \end{cases}$$

und entsprechend für das zentriert-kubische Raumgitter:

$$(66)\quad \begin{cases} \dfrac{M_T}{N\mu} = \dfrac{1}{3}\,\dfrac{\mu H}{kT}\left[\left\{1 - \dfrac{8{,}88}{4}\left(\dfrac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 + \ldots\right\}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \left(\dfrac{\mu H}{kT}\right)^2 \left\{\dfrac{3{,}22}{4}\left(\dfrac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 - \dfrac{1}{15}\right\}\right] . \end{cases}$$

Aus den Ausdrücken (65) und (66) geht hervor, daß die Zahlenfaktoren in den zwei Fällen von derselben Größenordnung sind. Es zeigt sich also, daß die verschiedenen Anordnungen der Atome im Raumgitter in den zwei Fällen keine bedeutende Rolle spielen. Es genügt deshalb, in den weiteren Ausführungen nur den ersten dieser Ausdrücke näher zu betrachten.

Lassen wir erstens die Wechselwirkung außer Betracht, und betrachten wir den Fall, daß das äußere Feld H relativ klein ist, so bekommt man für die Magnetisierung aus den Ausdrücken (65) und (66) den bekannten Langevinschen Ausdruck für kleine Felder:

$$\frac{M_T}{N\mu} = \frac{1}{3}\,\frac{\mu H}{kT}.$$

Die Magnetisierungskurve stellt eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems M, H geht, dar. Die Anfangspermeabilität des Körpers

$$\frac{M_T}{H} = \frac{1}{3}\,\frac{\mu^2}{kT}\,N \tag{67}$$

ist also bei einer bestimmten Temperatur konstant.

Dasselbe ist nach (65) auch der Fall, wenn man die Wechselwirkung berücksichtigt. Nach (65) bekommt man nämlich für die Anfangspermeabilität den Wert:

$$\frac{M_T}{H} = \frac{1}{3}\,\frac{\mu^2}{kT}\,N\left[1 - \frac{6{,}27}{4}\left(\frac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 + \ldots\right]. \tag{67'}$$

Die Anfangspermeabilität wird allerdings durch die Wechselwirkung um einen gewissen Betrag verkleinert. Dieser Betrag ist nach (67') der dritten Potenz der Temperatur umgekehrt, der sechsten Potenz des magnetischen Moments eines Elementarmagneten direkt proportional.

Untersuchen wir weiter den Ausdruck (65) für den Fall, daß q^2 in Betracht kommt, d. h. betrachten wir die Magnetisierungskurve für stärkere äußere Felder, ergibt es sich, daß es eine Umkehrtemperatur gibt.

Ist die Temperatur so hoch, daß:

$$\frac{2{,}56}{4}\left(\frac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 - \frac{1}{15} < 0,$$

d. h.

$$T > \frac{\mu^3}{a^3 k}\sqrt{\frac{4}{2{,}56 \cdot 15}},$$

wird die Magnetisierungskurve immer unterhalb der durch den Ausdruck (67') dargestellten Kurve sich befinden.

Ist aber die Bedingung:

$$\frac{2{,}56}{4}\left(\frac{\mu^3}{a^3 kT}\right)^2 - \frac{1}{15} = 0$$

erfüllt, d. h.

$$T = \frac{\mu^2}{a^3 k} \sqrt{\frac{4}{2{,}56 \cdot 15}},$$

fällt die Magnetisierungskurve (65) mit der Kurve (67') zusammen.

Für

$$T < \frac{\mu^2}{a^3 k} \sqrt{\frac{4}{2{,}56 \cdot 15}}$$

wird die Magnetisierungskurve für kleinere Felder unterhalb der Langevinschen Kurve, für stärkere Felder oberhalb dieser Kurve liegen. Qualitativ sind diese Resultate in Fig. 4 dargestellt.

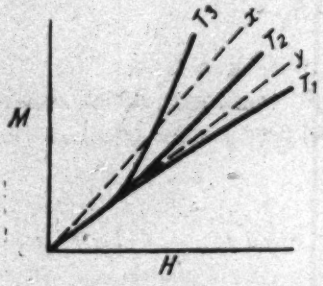


Fig. 4.

Hier sind die durch die Relationen (67) und (67') dargestellten Kurven mit x und y angegeben. Die Kurven T_1, T_2 usw. geben die Magnetisierungskurven für verschiedene Temperaturen an. ($T_1 > T_2 > T_3$).

Daß die Wechselwirkung quantitativ keine große Rolle spielt, wird sofort klar, wenn man Zahlenwerte in den Ausdruck (65) einsetzt.

Setzt man $\mu = 1{,}76 \cdot 10^{-20}$ C.G.S. (das entspricht dem magnetischen Moment eines Elementarmagneten, der aus 11 Magnetonen besteht (vgl. S. 10), $a = 2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm [1]) und $T = 300^0$ abs., bekommt man für das Glied im Ausdruck (65), welches der Wechselwirkung Rechnung trägt:

$$\left(\frac{\mu^2}{a^3 k T}\right)^3 \cong 10^{-7}.$$

Die Wechselwirkung hat also bei hohen Temperaturen einen nicht merkbaren Einfluß auf die Magnetisierungskurve des idealisierten Körpers, den wir betrachtet haben. Die Ursache, weshalb die magnetische Wechselwirkung einen so kleinen Einfluß auf die Magnetisierungskurve ausübt, rührt davon her, daß die magnetischen Momente der Elementarmagnete nicht genügend groß sind.

Wir wollen daher näher den Fall betrachten, daß die Atome sowohl als Elementarmagnete, wie elektrische Dipole

1) Nach Angaben von Hull (Phys. Rev. S. 661. 1917) ist die Gitterkonstante für Eisen gleich $2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm.

aufzufassen sind. Obwohl eine solche Annahme für Metalle nicht plausibel ist, kann es jedoch von Interesse sein, sie zu prüfen. Wir wissen nämlich heutzutage, daß elektrische Dipole, in den Fällen, wo sie wirklich nachgewiesen wurden, Momente besitzen, die bedeutend größer sind, als was man für die Elementarmagnete gefunden hat.[1]) Die Momente der Dipole (z. B. in SO_2) sind von der Größenordnung 10^{-18} C.G.S., d. h. etwa 100mal größer als das magnetische Moment eines Elementarmagneten in Eisen.

Besitzen die Atome sowohl magnetische — wie elektrische Momente, so hat man sich den Magnetisierungsprozeß so vorzustellen, daß das äußere Feld magnetisch richtend wirkt, und daß die elektrische Wechselwirkung für die weitere Einstellung in der Richtung des äußeren Feldes wesentlich bestimmend ist.

Die früheren Entwicklungen können wir auch für diesen Zweck anwenden, wenn wir beachten, daß die potentielle Energie des Körpers sowohl von den Elementarmagneten wie von den Dipolen herrührt.

Die wechselseitige elektrische Energie ist jetzt leicht anzugeben. Sie ist durch die Doppelsummen im Ausdruck (45) dargestellt, wenn m das elektrische Moment eines Dipols bedeutet. (Den Absolutbetrag dieser Größe wollen wir von jetzt an für die Dipole mit μ_e, für die Elementarmagnete mit μ_m bezeichnen.)

Die potentielle Energie setzt sich also aus zwei Doppelsummen und einer einfachen Summe zusammen. Die eine der zwei Doppelsummen gibt die magnetische, die andere die elektrische wechselseitige Energie an. Die einfache Summe stellt die potentielle Energie des Körpers in bezug auf das äußere Feld dar. Da aber das magnetische Moment viel kleiner ist als das elektrische Moment, dürfen wir in erster Näherung die erste Doppelsumme fortlassen. In der Doppelsumme in (45) bedeutet daher von jetzt an m das elektrische Moment eines Dipols.

Verfolgen wir unsere weiteren Entwicklungen; indem wir diese Veränderung berücksichtigen, haben wir im Endresultat (65) und (66) nur kleine Änderungen vorzunehmen.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. 13. S. 97. 1912; Jona, Physik. Zeitschr. 20. S. 14. 1919.

Statt den Ausdruck (65) bekommen wir:

$$(68)\quad \left\{\begin{aligned}\frac{M_T}{N\mu} = \frac{1}{3}\,\frac{\mu_m H}{kT}\Big[\Big\{1 - \frac{6{,}27}{4}\Big(\frac{\mu_e}{a^3 kT}\Big)^2 + \cdots\Big\} \\ + \Big(\frac{\mu_m H}{kT}\Big)^2\Big\{\frac{2{,}56}{4}\Big(\frac{\mu_e^2}{a^3 kT}\Big)^2 - \frac{1}{15}\Big\} + \cdots\Big]\end{aligned}\right.$$

Will man dieses Resultat numerisch auswerten, muß man sich vergegenwärtigen, welche Voraussetzungen bei der Ableitung desselben gemacht worden sind.

Um die Integration des Zustandsintegrals (10), auf welche alle weiteren Entwicklungen sich gründen, ausführen zu können, haben wir in (12) nach Potenzen von $p\Phi$, d. h. nach Potenzen von $\mu^2/a^3 kT$ entwickelt. Das Resultat ist deshalb nur unter der Voraussetzung brauchbar, daß:

$$\frac{\mu_e^2}{a^3 kT} \ll 1$$

ist, d. h. wir müssen für einen gegebenen Wert von μ_e, T so hoch wählen, daß die Bedingung erfüllt ist.

Setzt man $\mu_e = 10^{-18}$, $a = 3 \cdot 10^{-8}$, $k = 10^{-16}$, $T = 300°$, berechnet sich:

$$\frac{\mu_e^2}{a^3 kT} \cong 1,$$

d. h. wir müssen bei der Auswertung eine noch höhere Temperatur wählen, um den Ausdruck (68) benützen zu können. Man sieht in diesem Falle allerdings, daß die Wechselwirkung eine viel größere Rolle als früher spielt. Hätte man die Berechnung des Zustandsintegrals (10) ohne Reihenentwicklung nach Potenzen von $p\Phi$ ausführen können, wäre es auch möglich gewesen, die Magnetisierungskurve auch für niedrigere Temperaturen unter den neuen Voraussetzungen numerisch zu berechnen. Die Frage, ob eine solche Berechnung den Ferromagnetismus erklären könnte, müssen wir hier offen lassen.

Zusammenfassung.

1. Die Berechnung ist für das eindimensionale Problem und für das kubische Raumgitter durchgeführt.

Bei dem eindimensionalen Problem ist die Magnetisierungskurve unter Berücksichtigung der Wechselwirkung sowohl für tiefe wie hohe Temperaturen berechnet.

2. Die Magnetisierungskurve für Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts zeigt einen plötzlichen Auf-

stieg für schwache Felder (vgl. Fig. 3 S. 19), der den Ferromagnetismus kennzeichnet. Für extrem hohe Felder strebt die Magnetisierungskurve einem Maximum zu. Dieses Maximum ist nach der Langevinschen Theorie auch für paramagnetische Körper charakteristisch. Bei hohen Temperaturen wird die Langevinsche Kurve nur wenig beeinflußt (Fig. 2).

3. Die erweiterte Langevinsche Theorie zeigt, daß die molekulare Größe β (S. 13), die in dieser Theorie die entsprechende Bedeutung hat, wie die Größe N, in der Weissschen Hypothese des molekularen Feldes, eine Temperaturfunktion ist.

4. Für das kubische und zentriert-kubische Raumgitter ist die Berechnung der Magnetisierungskurve nur für höhere Temperaturen durchgeführt.

Es zeigt sich, daß die Magnetisierungskurve in diesem Falle noch weniger beeinflußt wird als bei dem eindimensionalen Falle.

5. Zuletzt ist auch die Annahme geprüft worden, daß die Atome des Raumgitters außer Elementarmagneten auch elektrische Dipole enthalten. Es zeigt sich, daß das Glied, welches der Wechselwirkung Rechnung trägt, unter diesen Voraussetzungen bedeutend größer wird als früher. Die beschränkenden Bedingungen aber, daß die Ausdrücke in Reihen entwickelbar sind, gestatten jedoch nicht, die Magnetisierungskurve unter der Voraussetzung der Dipole bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ zu verfolgen.

Diese Arbeit wurde voriges Jahr in Göttingen angefangen und hier in Zürich dieses Jahr abgeschlossen.

Ich erlaube mir, Hrn. Prof. Dr. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das fördernde Interesse, das er derselben immer entgegenbrachte, meinen allerbesten Dank auszusprechen.

Zürich, den 17. Juli 1920.
Physikalisches Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 10. August 1920.)

2. *Über den Starkeffekt zweiter Ordnung;* *von A. Sommerfeld.*

Die Herren Takamine und Kokubu haben in einer Untersuchung[1]), die 1919 im Mt. Wilson-Observatorium ausgeführt wurde, gefunden, daß im Starkeffekt der Wasserstofflinie H_γ bei sehr hohen elektrischen Feldern die Mittelkomponente (*s*-Komponente) um etwa eine Å.-Einheit nach der langwelligen Seite umgebogen erscheint, wenn die Anordnung nach Lo Surdo getroffen wird.

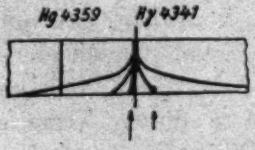


Fig. 1.

Die nebenstehende Skizze zeigt schematisch das Verhalten der *s*-Komponenten, nämlich der starken Mittelkomponente und der zwei nächststarken Seitenkomponenten, sowie die feldlose, über den Starkeffekt nachträglich herüber photographierte unzerlegte Linie H_γ. Zur Beurteilung des Maßstabes ist auch eine Hg-Linie aufgenommen. Die charakteristische Umbiegung ist bei der Mittelkomponente durch einen Pfeil hervorgehoben. Ein kürzerer Pfeil macht auf das analoge Verhalten (s. u.) der nächsten Seitenkomponente rechts aufmerksam. Die Feldstärken wachsen von oben nach unten.

Ich möchte darauf hinweisen, daß diese Erscheinung allgemein bereits von Epstein[2]) vorhergesagt ist. Er berechnet neben dem Glied erster Ordnung in der Feldstärke

$$(1)\qquad \begin{cases} \Delta_1 \nu = \dfrac{3h}{8\pi^2 m_0 E}\,(Z_1(n) - Z_1(m))\,F \\ Z_1(n) = (n_2 - n_1)(n_1 + n_2 + n_3), \end{cases}$$

1) The Effekt of an Electric Field on the Spectrum Lines of Hydrogen, Part III, Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University, Vol III. 1919. p. 271.

2) P. Epstein, Zur Quantentheorie, Ann. d. Phys. 51. S. 184. 1916.

das Glied zweiter Ordnung (nach der Methode der komplexen Integration von mir bestätigt):

$$(2)\quad \begin{cases} \Delta_2 \nu = \dfrac{17}{16}\,\dfrac{h^6}{(2\pi)^6 e^3 E^4 m_0^3}\,(Z_2(n) - Z_2(m))\,F^2 \\ Z_2(n) = (n_1 + n_2 + n_3)^6 \left\{1 - \dfrac{3}{17}\left(\dfrac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2 + n_3}\right)^2 \right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{9}{17}\left(\dfrac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}\right)^2\right\}. \end{cases}$$

Hier bedeutet F die Feldstärke, E die Kernladung (bei Wasserstoff $E = e$), n_1, n_2, n_3 die Quantenzahlen der Endbahn, und zwar n_3 die „azimutale", n_2, n_1 die „parabolischen" Quantenzahlen. Entsprechend sind die Quantenzahlen der Anfangsbahn mit m_3, m_2, m_1 bezeichnet. m_0 meint die Ruhmasse des Elektrons.

Die unverschobene Mittelkomponente (s-Komponente) von H_γ entsteht[1]) durch die beiden Übergänge ($m_3 m_2 m_1 \to n_3 n_2 n_1$):

$$(311 \to 200) \quad \text{und} \quad (122 \to 200).$$

Für diese Übergänge ist $Z_1(n) = Z_2(m) = 0$, was nichts anderes besagt, als daß der Starkeffekt erster Ordnung $\Delta_1 \nu$ verschwindet. Andererseits ist $Z_2(n) - Z_2(m)$ für die genannten Übergänge gleich

$$2^6\left(1 - \frac{9}{17}\right) - 5^6\left(1 - \frac{9}{17}\,\frac{9}{25}\right) = -\,1{,}8 \cdot 10^4$$

bzw.

$$2^6\left(1 - \frac{9}{17}\right) - 5^6\left(1 - \frac{9}{17}\,\frac{1}{25}\right) = -\,1{,}5 \cdot 10^4.$$

Daraus folgt für den Starkeffekt zweiter Ordnung $\Delta_2 \nu$ bzw. die ihm entsprechende Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ im Durchschnitt für beide Entstehungsarten mit dem schon von Epstein angegebenen Zahlenfaktor $8{,}72 \cdot 10^{-15}$

$$\Delta\lambda = -\,\frac{1}{c}\,\Delta_2 \nu\,\lambda^2 = +\,8{,}72 \cdot 10^{-15} \cdot 1{,}4 \cdot 10^4\,\lambda^2 F^2.$$

Dies ergibt mit $\lambda = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm und dem von den Hn. Takamine und Kokubu geschätzten Felde $F = 1{,}3 \cdot 10^5$ Volt/cm:

$$(3)\qquad \Delta\lambda = 4 \cdot 10^{-9}\,\text{cm} = 0{,}4\ \text{Å}.$$

---

1) Vgl. die Tabellen von Kramers, Diss., Kopenhagener Akademie 1919. S. 340.

Dieser Wert ist also merklich kleiner als der eingangs mitgeteilte Wert $\Delta\lambda = 1$ Å.

Mit demselben Werte der Feldstärke würde sich als Starkeffekt erster Ordnung für die nächste, in unserer Skizze ebenfalls gezeichnete s-Komponente, welche dem Übergange $(212 \to 101)$ entspricht, nach Gl. (1) ergeben $\Delta\lambda = 4{,}6$ Å., während die Aufnahme, im Mittel für die rechte und linke Komponente, eine Verschiebung $\Delta\lambda = 5{,}2$ Å. zeigt. Indem man nach dem Vorgange von Stark[1]) umgekehrt aus der Verschiebung die Feldstärke entnimmt (das Korrektionsglied zweiter Ordnung ist hier durch die Mittelbildung zwischen rechts und links eliminiert), hat man die von dem Verf. geschätzte Feldstärke von 130000 Volt/cm im Verhältnis 5,2 : 4,6 zu vergrößern und erhält somit für den Effekt zweiter Ordnung bei der Mittelkomponente statt (3)

$$(4)^* \qquad \Delta\lambda = 0{,}4 \cdot \left(\frac{5{,}2}{4{,}6}\right)^2 = 0{,}5 \text{ Å}.$$

Auf meine Anfrage hin teilte mir Herr Takamine freundlichst mit, daß die Angabe 1 Å. für die Verschiebung der Mittelkomponente möglicherweise fehlerhaft sein könne, und daß sie nur 0,8 A. oder 0,7 Å. betragen möge. Wie die hiernach noch verbleibende Differenz zwischen unserem theoretischen Wert (4) und der Beobachtung zu erklären ist, kann zurzeit nicht entschieden werden.

Dieselbe Erscheinung, Abbiegung der Mittelkomponente nach größeren Wellenlängen, ist von den Verf. auch bei H_β bemerkt worden. In der Tat zeigt Gl. (2), daß bei allen Wasserstofflinien, welche im Starkeffekt eine unverschobene Mittelkomponente besitzen (es sind dies die Linien ungerader Seriennummer H_α, H_γ, H_ε, ...), eine Umbiegung der Mittelkomponente nach Rot stattfinden muß, daß sie aber bei H_β unmerklich klein ist (0,02 Å.) und bei H_ε erheblich (nämlich rund $(\frac{7}{5})^6 = 7{,}5$ mal) größer als bei H_γ wird.

Ferner haben die Verf. gefunden, daß die He-Linien 4026 und 4388 (I. N.-S. von Orthohelium und Parhelium), welche ebenso wie H_γ zum Übergange $5d \to 2p$ gehören, dieselbe Erscheinung zeigen; die Verf. vermuten dementsprechend, daß

1) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse § 16. S. 53.

allgemein die Umbiegung der Mittelkomponente bei dem Seriengliede 5 besonders ausgeprägt sei. Nun beherrschen wir zwar den Starkeffekt der He-Linien zurzeit theoretisch noch nicht; doch ist soviel zu übersehen, daß auch hier die Erscheinung nicht an die Seriennummer 5 gebunden sein kann, sondern daß sie bei Vorhandensein einer Mittelkomponente mit zunehmender Seriennummer immer stärker hervortreten muß.

Natürlich müssen auch die äußeren *s*- und *p*-Komponenten einen Effekt zweiter Ordnung zeigen, welcher theoretisch nach Gl. (2) von der gleichen Größenordnung ist wie bei der Mittelkomponente. In der Tat glaubte ich in der photographischen Reproduktion der Originalaufnahme bei der ersten *s*-Komponente rechts eine Umbiegung zu sehen von der gleichen Art wie bei der Mittelkomponente. Diese ist in unserer Skizze angedeutet und durch den kürzeren Pfeil markiert. Es ist andererseits nach den Krümmungsverhältnissen der Kurve klar, daß dieselbe Erscheinung, nämlich die Abbiegung nach der langwelligen Seite, bei der entsprechenden Komponente links und bei den weiter getrennten *s*- und *p*-Komponenten nicht deutlich wahrgenommen werden kann.

Herr Takamine hat nun freundlichst seine Originalplatte daraufhin geprüft, ob die von mir bemerkte Umbiegung der rechten Seitenkomponente reell sei, und hat sie bestätigt gefunden. Er bestimmte nämlich den Abstand der rechten bzw. linken Seitenkomponente von der ursprünglichen Lage der Linie H_γ zu

4,5 A. bzw. 6,0 Å.

Diese Komponenten liegen also deutlich unsymmetrisch. Das Mittel beider Abstände beträgt 5,2 A., mit welchem Werte wir oben bei der Ermittelung des Feldes gerechnet haben. Die Verschiebung zweiter Ordnung für beide Komponenten ist 0,7 Å., was mit dem oben zugelassenen kleinsten empirischen Werte für die Verschiebung der Mittelkomponente übereinstimmt. Diese Übereinstimmung ist theoretisch nach Gl. (2) zu erwarten.

Offenbar ist der Einwand möglich, daß die hier und bei der Mittelkomponente beobachtete Rotverschiebung durch einen Dopplereffekt vorgetäuscht sein könnte. Herr Takamine

schreibt mir dazu, daß nach der experimentellen Anordnung der Dopplereffekt schwerlich eine Rolle spielen dürfte. Jedenfalls spricht die merkliche Abwesenheit einer Rotverschiebung bei H_α gegen diesen Einwand.

Alles in allem darf man sagen, daß die Beobachtungen der Hn. Takamine und Kokubu die früheren Rechnungen Epsteins mindestens qualitativ durchaus zu bestätigen scheinen. Sie zeigen von neuem, wie die Quantentheorie den Starkeffekt bis in seine feinsten Einzelheiten wiederzugeben imstande ist.

(Eingegangen 27. Januar 1921.)

3. *Ein Sender elektrischer Wellen im Innern einer metallischen Hülle*[1]*;* *von J. B. Collo.*

(Mitgeteilt von R. Gans.)

Da Hr. Loyarte am hiesigen Institut die Dämpfung kurzer Wellen studierte, die von einem im Inneren eines Metallkastens angebrachten Sender ausgehen und durch eine kleine Öffnung ins Freie treten, schlug mir Hr. Prof. Gans vor, das Problem theoretisch zu behandeln.

Wegen seiner Kompliziertheit blieb nichts anderes übrig, als den praktischen Fall wesentlich zu idealisieren, jedoch darf man wohl einige Resultate bedenkenlos verallgemeinern. Die Idealisierung besteht in folgendem.

Der „Sender" sei ein Planckscher Oszillator der Eigenschwingungszahl ν_0 und des kleinen logarithmischen Dekrements σ. Er befinde sich im Mittelpunkte einer vollkommen leitenden Kugelhülle des Radius a.

§ 1. Die Formulierung des Problems und die Frequenzgleichung.

Es ist von vornherein klar, daß mögliche Schwingungen ungedämpft müssen bestehen können, da aus dem Kugelinnern keine Energie entweichen kann. Wir dürfen also die gesuchten Feldstärken dem Zeitfaktor $e^{2\pi i \nu t}$ mit reellem ν proportional setzen. Dagegen ist nicht ohne weiteres zu übersehen, was für Eigenschwingungszahlen das aus Oszillator und Kugelhülle bestehende System auszusenden vermag. Deshalb wollen wir dieser Aufgabe besonders unser Augenmerk zuwenden.

Wir können das elektromagnetische Feld im Inneren der Hülle als Überlagerung des Dipolfeldes $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$ und eines

1) Vgl. auch Contribución al estudio des las ciencias. Univ. Nac. de La Plata 2. S. 301. 1918.

Störungsfeldes $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{H}_2$ auffassen, welch letzteres durch Reflexion der Wellen an der Kugeloberfläche entsteht.

Das Dipolfeld leitet sich aus einer einzigen Funktion F ab.[1])

Danach ist

$$(1) \qquad \mathfrak{E}_{1x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z}; \quad \mathfrak{E}_{1y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z}; \quad \mathfrak{E}_{1z} = \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2},$$

wo F für ungedämpfte Sinuswellen die Form hat

$$(2) \qquad F = \frac{1}{r} f\left(t - \frac{r}{c}\right) = \frac{C}{r} e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{r}{c}\right)}.$$

Dem elektrischen Felde (1) überlagert sich ein Feld

$$(3) \qquad \mathfrak{E}_{2x} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z}; \quad \mathfrak{E}_{2y} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z}; \quad \mathfrak{E}_{2z} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2},$$

das auch zeitlich durch den Faktor $e^{2\pi i \nu t}$ charakterisiert ist und sonst, wie wir sehen werden, nur von r abhängt.

Da Φ der Gleichung

$$(4) \qquad \Delta\Phi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0$$

zu genügen hat, so kann in reeller Form

$$(5) \qquad \Phi = A \cos 2\pi \nu t \, \frac{\sin kr}{kr}$$

mit

$$(6) \qquad k = \frac{2\pi\nu}{c}$$

gesetzt werden, denn das andere partikulare Integral mit dem Faktor $\frac{\cos kr}{kr}$ widerspräche der Endlichkeitsbedingung des Vektors $\mathfrak{E}_2$.

Folgende Grenzbedingungen sind zu erfüllen. Für $r = a$ muß $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2$ senkrecht auf der Kugel stehen, und für $r = 0$ gilt eine dynamische Beziehung, welche ausdrückt, daß im Kugelmittelpunkt die erregende Kraft $\mathfrak{E}_2$ gerade die Schwingungen des Dipols aufrecht erhält.

---

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1906. S. 103.

Diese Bedingung ist aber identisch mit der von Planck (a. a. O., S. 113, Gleichung (172)) formulierten. Ist $\mathfrak{f}$ das Moment des Oszillators, so muß

$$16\pi^4 \nu_0^3 \mathfrak{f} + 4\pi^2 \nu_0 \mathfrak{f}'' - 2\sigma \mathfrak{f}''' = 9\sigma c^3 \mathfrak{E}_{2z} \tag{7}$$

sein.

Da F nur von r und t abhängt, so geht (1) über in

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_{1x} = z \dfrac{\partial}{\partial r}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial F}{\partial r}\right)\dfrac{x}{r}, \\ \mathfrak{E}_{1y} = z \dfrac{\partial}{\partial r}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial F}{\partial r}\right)\dfrac{y}{r}, \\ \mathfrak{E}_{1z} = z \dfrac{\partial}{\partial r}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial F}{\partial r}\right)\dfrac{z}{r} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial F}{\partial r} - \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2 F}{\partial t^2}. \end{cases} \tag{8}$$

$\mathfrak{E}_1$ setzt sich also aus zwei Vektoren zusammen, von denen der eine vom Betrage

$$z \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial F}{\partial r}\right)$$

im ganzen betrachteten Raum bereits die für $r = a$ verlangte Richtung von r hat, während der andere

$$\frac{1}{r}\frac{\partial F}{\partial r} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}$$

parallel z ist. Für $\mathfrak{E}_2$ gilt ganz Analoges; es ist nur F durch Φ zu ersetzen. Für $r = a$ muß der Teil des Vektors $\mathfrak{E}$, welcher z parallel ist, verschwinden, d. h. es muß sein für

$$r = a: \quad \frac{1}{r}\frac{\partial F}{\partial r} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0. \tag{9}$$

Aus (5) berechnet sich mittels (9) für das Kugelzentrum mittels Entwicklung von $\frac{\sin kr}{kr}$ nach Potenzen von r

$$\mathfrak{E}_{2z} = \tfrac{2}{3} k^3 A \cos 2\pi\nu t, \tag{10}$$

und eine solche erregende Kraft gibt nach Planck (a. a. O. S. 114 (174)) als Lösung von (7) das Moment

$$\mathfrak{f}(t) = \frac{A}{k} \sin\gamma \cos(2\pi\nu t - \gamma), \tag{11}$$

wo

$$\operatorname{ctg}\gamma = \frac{\pi \nu_0}{\sigma \nu^3}(\nu_0^2 - \nu^2) \tag{12}$$

ist. Also wird nach (2)

$$F = \frac{A \sin\gamma}{kr} \cos\left[2\pi\nu\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right]. \tag{13}$$

Somit sind Φ und F gefunden; es ist nur noch ν zu bestimmen. Dazu braucht man nur (5) und (13) in (9) einzusetzen, und da diese Bedingung für jede Zeit gelten muß, die Faktoren von $\cos 2\pi\nu t$ und $\sin 2\pi\nu t$ einzeln Null zu setzen, so erhält man

$$(14)\quad \begin{cases} \sin\gamma\,[(1-\varepsilon^2)\cos(\gamma+\varepsilon)+\varepsilon\sin(\gamma+\varepsilon)] \\ \qquad\qquad +(1-\varepsilon^2)\sin\varepsilon-\varepsilon\cos\varepsilon=0, \\ (1-\varepsilon^2)\sin(\gamma+\varepsilon)-\varepsilon\cos(\gamma+\varepsilon)=0, \end{cases}$$

wo ε eine Abkürzung für

$$(15)\quad \varepsilon = k\,a = \frac{2\pi\nu a}{c}$$

ist. Führt man die Bezeichnungen

$$(16)\quad \begin{cases} \varphi(\varepsilon) = \varepsilon\cos\varepsilon-(1-\varepsilon^2)\sin\varepsilon, \\ \psi(\varepsilon) = \varepsilon\sin\varepsilon+(1-\varepsilon^2)\cos\varepsilon, \end{cases}$$

so gehen beide Gleichungen (14) in die eine

$$(17)\quad \psi\sin\gamma-\varphi\cos\gamma=0,\quad \text{d. h.}\quad \operatorname{ctg}\gamma=\frac{\psi}{\varphi}$$

über, und setzt man schließlich

$$(18)\quad P(\varepsilon)=\frac{\psi}{\varphi}=\frac{\varepsilon\sin\varepsilon+(1-\varepsilon^2)\cos\varepsilon}{\varepsilon\cos\varepsilon-(1-\varepsilon^2)\sin\varepsilon}$$

und führt die Bezeichnung ein

$$(19)\quad \varepsilon_0=\frac{2\pi\nu_0 a}{c},$$

so folgt aus (12), (17) und (18)

$$(20)\quad P(\varepsilon)=\frac{\pi}{\sigma}\,\frac{1-\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_0^2}}{\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^3}.$$

Diese transzendente Gleichung ist die Frequenzengleichung. Aus ihr sind bei gegebenem ε_0 und σ die Werte von ε zu berechnen.

§ 2. Die Funktion $P(\varepsilon)$.

Da die Frequenzengleichung (20) zwei Konstanten enthält, ist sie einigermaßen kompliziert. Wir erleichtern die Diskussion, indem wir uns zunächst einen Überblick über den Verlauf der Funktion $P(\varepsilon)$ verschaffen.

Nach (18) sind die Nullpunkte die Wurzeln der Gleichung

$$\psi(\varepsilon) = \varepsilon \sin \varepsilon + (1 - \varepsilon^2) \cos \varepsilon = 0, \tag{21}$$

während die Unendlichkeitspunkte sich aus

$$\varphi(\varepsilon) = \varepsilon \cos \varepsilon - (1 - \varepsilon^2) \sin \varepsilon = 0 \tag{22}$$

ergeben.

Es sei übrigens bemerkt, daß die Wurzeln von (22) die sogenannten freien Schwingungen der Kugel darstellen[1]), wie man leicht sieht, wenn man annimmt, daß kein Dipol im Zentrum vorhanden ist ($F = 0$) und den Wert von Φ aus (5) in (9) einsetzt.

(21) ist gleichbedeutend mit der Gleichung

$$\omega(\varepsilon) = \operatorname{tg} \varepsilon - \varepsilon + \frac{1}{\varepsilon} = 0. \tag{21'}$$

Man erhält ihre Lösungen graphisch, indem man die Schnittpunkte der Kurven $Y = \operatorname{tg} \varepsilon$ und $y = \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon}$ bestimmt.

Ist ε' ein Näherungswert, so ist

$$\varepsilon = \varepsilon' - \frac{\omega(\varepsilon')}{\varepsilon'^2 - 2}$$

nach der Regula falsi ein besserer Wert. Für große ε gilt genähert $\operatorname{tg} \varepsilon = \varepsilon$, d. h.

$$\varepsilon_n = (2n + 1)\frac{\pi}{2}.$$

Eine genauere Formel für ε_n findet sich bei Euler, Introd. in anal. inf. II, 319; vgl. auch Jahnke und Emde, Funktionentafeln, Leipzig und Berlin 1909, S. 2, wo die numerischen Werte der Wurzeln angegeben sind. Es folgt

$$\varepsilon_1 = 4{,}480, \qquad \varepsilon_3 = 10{,}90,$$
$$\varepsilon_2 = 7{,}723, \qquad \varepsilon_4 = 14{,}07$$

usw.

Beschränken wir uns auf vier Ziffern, so ist bereits die Lösung ε_3 von (21') mit der entsprechenden der Eulerschen Gleichung $\operatorname{tg} \varepsilon = \varepsilon$ identisch.

(22) ist gleichbedeutend mit

$$\varrho(\varepsilon) = \operatorname{ctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon} + \varepsilon = 0. \tag{22'}$$

---

1) Besser gesagt, diejenigen freien Schwingungen, welche dem von uns behandelten Typ (Φ nur Funktion von r und t) entsprechen.

Eine erste Näherung ist

$$\varepsilon' = n\pi - \frac{1}{n\pi}.$$

Die Regula falsi gibt den besseren Wert

$$\varepsilon = \varepsilon' + \frac{\varrho(\varepsilon')}{\varepsilon'^2 - 2}.$$

So berechnen sich die Wurzeln

$$\varepsilon_1 = 0^1), \qquad \varepsilon_5 = 12{,}48,$$
$$\varepsilon_2 = 2{,}744, \qquad \varepsilon_6 = 15{,}64,$$
$$\varepsilon_3 = 6{,}117, \qquad \varepsilon_7 = 18{,}80.$$
$$\varepsilon_4 = 9{,}317,$$

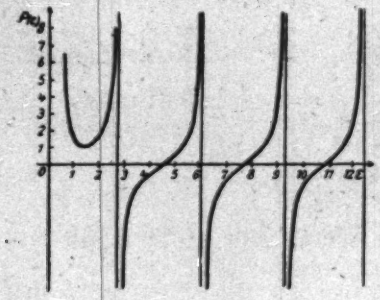


Fig. 1.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt $P(\varepsilon)$ als Funktion von ε und Fig. 1 die entsprechende graphische Darstellung. Erleichtert wird die Berechnung durch die Bemerkung, daß für große Argumente

$$P(\varepsilon) = -\operatorname{ctg}\left(\varepsilon + \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

ein guter Näherungswert ist.

§ 8. Lösungen der Frequenzengleichung.

Die Frequenzengleichung (20), die für jeden Wert ε_0 und für jeden Wert σ unendlich viele Lösungen, im ganzen also ∞^2-Lösungen besitzt, ist der graphischen Behandlung und der Diskussion sehr viel zugänglicher, wenn wir

$$(23) \qquad \varepsilon^2 = x; \quad \varepsilon_0^2 = x_0; \quad \varepsilon^3 P(\varepsilon) = y; \quad \frac{\sigma}{\pi \varepsilon_0} = \alpha$$

einführen (x_0 ist dem Quadrat der Eigenfrequenz des Oszillators proportional, x dem Quadrat der gesuchten Frequenzen des Systems). Dann ergibt sich nämlich aus (20)

$$(24) \qquad y = -\frac{1}{\alpha}(x - x_0).$$

1) $\varepsilon_1 = 0$ ist dreifache Wurzel.

Tabelle 1.

ε	$P(\varepsilon)$	$x = \varepsilon^2$	$y = \varepsilon^3 P(\varepsilon)$	ε	$P(\varepsilon)$	$x = \varepsilon^2$	$y = \varepsilon^3 P(\varepsilon)$
0,2	185,3	0,04	1,48	6,2	− 12,32	38,44	− 2936
0,4	22,5	0,16	1,44	6,4	− 3,53	40,96	− 926
0,6	6,48	0,36	1,40	6,6	− 1,96	43,56	− 564
0,8	2,76	0,64	1,41	6,8	− 1,27	46,24	− 400
1,0	1,56	1,00	1,56	7,0	− 0,86	49,00	− 294
1,2	1,13	1,44	1,96	7,2	− 0,56	51,84	− 210
1,4	1,03	1,96	2,82	7,4	− 0,33	54,76	− 133
1,6	1,09	2,56	4,46	7,6	− 0,12	57,76	− 53,3
1,8	1,28	3,24	7,44	7,8	0,07	60,84	36,0
2,0	1,62	4,00	12,9	8,0	0,28	64,00	143,0
2,2	2,23	4,84	23,76	8,2	0,50	67,24	279,5
2,4	3,55	5,76	49,07	8,4	0,79	70,56	466
2,6	8,46	6,76	148,8	8,6	1,16	73,96	744
2,8	− 21,26	7,84	− 146,6	8,8	1,79	77,44	1218
3,0	− 4,56	9,00	− 123,2	9,0	3,09	81,00	2254
3,2	− 2,42	10,24	− 79,3	9,2	8,64	84,64	6728
3,4	− 1,56	11,56	− 61,3	9,4	− 12,11	88,36	− 10060
3,6	− 1,07	12,96	− 50,0	9,6	− 3,47	92,16	− 3079
3,8	− 0,74	14,44	− 40,6	9,8	− 1,93	96,04	− 1816
4,0	− 0,48	16,00	− 31,0	10,0	− 1,25	100,0	− 1247
4,2	− 0,27	17,64	− 20,1	10,2	− 0,84	104,0	− 887
4,4	− 0,08	19,36	− 6,6	10,4	− 0,54	108,2	− 612
4,6	0,11	21,16	10,9	10,6	− 0,31	112,4	− 369
4,8	0,31	23,04	34,5	10,8	− 0,102	116,6	− 130
5,0	0,54	25,00	67,1	11,0	0,096	121,0	128,4
5,2	0,82	27,04	114,8	11,2	0,30	125,4	426
5,4	1,20	29,16	189,3	11,4	0,54	130,0	795
5,6	1,83	31,36	321,0				
5,8	3,15	33,64	605,7				
6,0	8,78	36,00	1987,0				

Die Lösungen dieser Gleichung sind die Schnittpunkte der Kurve $y(x)$ und der Geraden

$$Y = -\frac{1}{a}(x - x_0),$$

die durch den Punkt x_0 der Abszissenachse geht und gegen diese eine sehr große Neigung hat, da das logarithmische Dekrement des Oszillators nach Voraussetzung klein ist und dasselbe nach (23) also auch für a gilt. Obige Tabelle enthält zusammengehörige Werte von y und x, und die Fig. 2 stellt y als Funktion von x dar. Die Null- und Unendlichkeitsstellen sind natürlich die Quadrate der für $P(\varepsilon)$ geltenden.

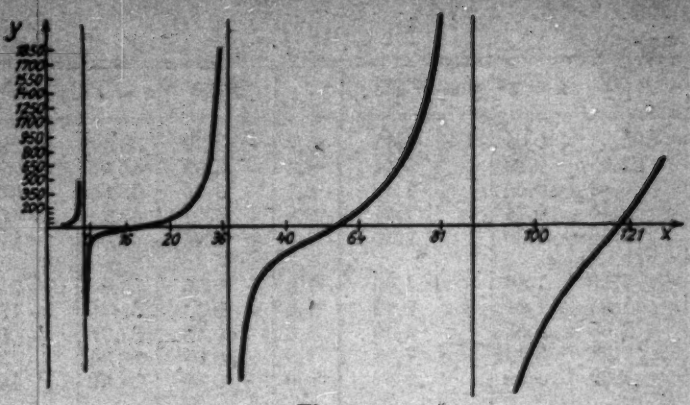


Fig. 2.

Fig. 3 gibt noch einmal schematisch y als Funktion von x. Wir wollen die Abszissen der Asymptoten $r_1, r_2, r_3, \ldots$ die Resonanzpunkte nennen. Diese stellen die freien Schwingungen

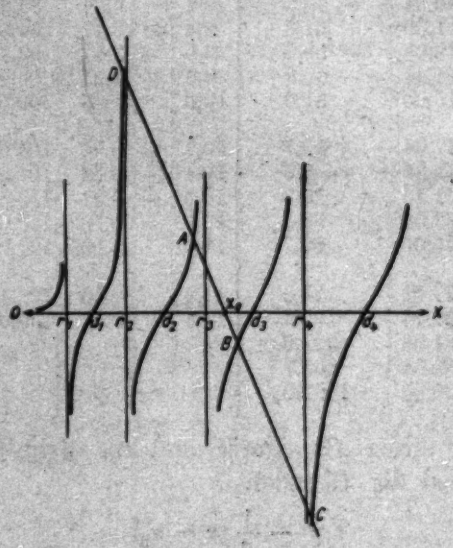


Fig. 3.

der Kugel dar. Fällt x_0 mit einem dieser Werte zusammen, so wollen wir sagen, daß Resonanz zwischen dem Oszillator und der Kugel besteht.

Die Dissonanzpunkte $d_1, d_2, d_3, \ldots$ seien die Nullstellen der Funktion y. Fällt x_0 mit einem dieser Werte zusammen,

so wollen wir, um einen einfachen Ausdruck zur Verfügung zu haben, sagen, daß Dissonanz zwischen dem Oszillator und der Kugel besteht.

Wie aus Fig. 3, in welche der Punkt x_0 und die durch ihn gehende Gerade eingezeichnet sind, unmittelbar hervorgeht, gibt es im allgemeinen eine Wurzel (Abszisse des Schnittpunktes B), welche — wegen der starken Neigung der Geraden — sehr nahe bei x_0 liegt, d. h. fast der Eigenschwingung des Dipols entspricht, während die anderen Wurzeln (Abszissen der Schnittpunkte A, C, D ...) sehr nahe bei den Eigenschwingungen der Kugel liegen. Die Verstimmung ist um so geringer, je kleiner die Dämpfung des Dipols ist, weil dann a kleiner, d. h. die Gerade steiler ist. Ist die Dämpfung des Dipols Null, die Gerade also vertikal, so haben wir als mögliche Schwingungen die unveränderten freien Perioden der Kugel sowie des Dipols.

Die Eigenschwingungen der Kugel, welche kleiner als die des Dipols sind, werden durch die Koppelung mit dem Dipol verkleinert, die anderen vergrößert.

Die Eigenschwingung des Dipols wird durch die Koppelung mit der Kugel vergrößert bzw. verkleinert, je nachdem die Eigenschwingung des ungekoppelten Dipols als linken Nachbarn einen Resonanz- oder Dissonanzpunkt hat.

Je näher x_0 einem Dissonanzpunkte rückt, um so geringer fällt die Verstimmung des Dipols infolge Anwesenheit der Hülle aus. Ist der Dipol genau in der Dissonanz mit der Kugel, so wird er nicht verstimmt; außerdem treten die Eigenschwingungen der Kugel, leicht verstimmt, auf.

Fällt dagegen x_0 mit einem Resonanzpunkte zusammen, so löst dieser sich in zwei auf (Schwebungen), und dazu kommen die leicht verstimmten anderen Resonanzpunkte als mögliche Schwingungen.

Rechnerisch gestaltet sich die Ermittelung der Verstimmung des Dipols infolge Vorhandenseins der Kugel folgendermaßen. Aus (20) folgt für den Wert ε, der ε_0 sehr nahe liegt, so daß $\varepsilon + \varepsilon_0 = 2\varepsilon_0$ gesetzt werden darf,

$$\varepsilon^3 P(\varepsilon) = -\frac{\pi \varepsilon_0}{\sigma}(\varepsilon^3 - \varepsilon_0^3),$$

d. h.

$$\varepsilon = \varepsilon_0\left[1 - \frac{\sigma}{2\pi} P(\varepsilon_0)\right], \tag{25}$$

wenn nicht ε_0 sehr nahe bei einem Resonanzpunkte [$P(\varepsilon_0)$ sehr groß] liegt. Für große ε_0 geht $P(\varepsilon_0)$ in $-\operatorname{ctg}\varepsilon_0$ über, so daß dann

$$\varepsilon = \varepsilon_0\left[1 + \frac{\sigma}{2\pi}\operatorname{ctg}\varepsilon_0\right] \tag{25'}$$

gilt.

Für große Wurzeln, die den verstimmten Eigenschwingungen der Kugel entsprechen, dürfen wir $\varepsilon = n\pi + \xi$ setzen, und es folgt genähert

$$\xi = \frac{n\pi\alpha}{1 - \frac{\varepsilon_0^2}{n^2\pi^2}},$$

d. h.

$$\varepsilon_n = n\pi\left[1 + \frac{\alpha}{1 - \frac{\varepsilon_0^2}{n^2\pi^2}}\right]. \tag{26}$$

Die Differenz zweier aufeinander folgender großer ε ist also genähert

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \pi(1 + \alpha). \tag{26'}$$

La Plata, 15. August 1920.
Instituto de Física.

(Eingegangen 18. Dezember 1920.)

4. *Über die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus dem Schroteffekt;* von *C. A. Hartmann.*

(Mitteilung aus dem Lab. K der Siemens & Halske A.-G., Wernerwerk.)

Für Erscheinungen, die sich bei durchschnittsmäßiger (mikroskopischer) Betrachtung als stetig, bei einer genauen (atomistisch-mikroskopischen) Untersuchung jedoch als völlig unstetig darstellen, gibt es noch eine dritte zwischen diesen beiden stehende Untersuchungs- und Betrachtungsweise, bei der sich die mikroskopischen Unstetigkeiten als Schwankungen stetiger Größen äußern. Solche Schwankungen elektrischer Natur — radioaktive Zerfalls- und Strahlungsschwankungen und Schwankungen von Ionisierungsströmen — haben mit an erster Stelle E. Meyer und E. Regener untersucht.[1]) Der Verstärker, ein Geschenk der jüngsten Entwicklung der Technik, erweitert die Möglichkeit derartiger Untersuchungen und hat auch zur vorliegenden Arbeit geführt. Es handelt sich hier um die Messung spontaner Stromschwankungen der Hochvakuumentladung, die W. Schottky theoretisch behandelt (Ann. d. Phys. **57**. S. 541. 1918) und mit dem Namen „Schroteffekt" gekennzeichnet hat.

I. Voruntersuchungen und engere Problemstellung.

§ 1. Der leitende Gedanke dieser Untersuchung war zunächst — in Übereinstimmung mit W. Schottky a. a. O. S. 553 — die Spannungsschwankungen zu messen, die durch den Schroteffekt an einem an das Entladungsrohr angelegten Schwingungskreis hervorgerufen werden (Fig. 1), und mit Hilfe der Schottkyschen Rechnung zu einer Bestimmung des Elementarquantums zu schreiten. Die Größe dieser Schwankungen wurde durch Vergleich mit einem

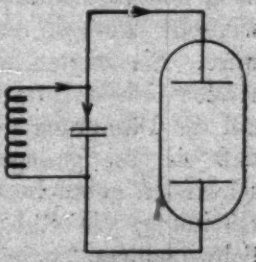


Fig. 1.

1) Die zugehörige Literatur findet man in dem diese Schwankungserscheinungen ganz allgemein behandelnden Referate von R. Fürth, Physik. Zeitschr. **20**. S. 376. 1919 auf S. 380. Vgl auch die neuere Arbeit desselben Verfassers, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **16**. S. 319. 1920.

Standardton bekannter Intensität gemessen und aus ihr die mittlere Stromschwankung des Schroteffektes C ermittelt. Genauer gesagt: Es wurden die Spannungsschwankungen gemessen, die am Schwingungskreise ein sinusförmiger Strom C von der Frequenz $2\pi/\tau$ hervorruft, der infolge der Wirkung des Anodenbombardements durch den Entladungsstrom i_0 auf den Schwingungskreis als im Entladungsrohre vorhanden angenommen werden kann. Die Frequenzen, die zur Anwendung gelangten, bewegten sich zwischen 240 und 2400 Perioden/Sek.

Schottky leitet für den effektiven Wert der mittleren Schwankung den Ausdruck

$$C = \sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon i_0}{\tau}}$$

ab (a. a. O. S. 561), wobei ε das Elementarquantum bedeutet.

Ist V die durch den Vergleich mit dem Standardton gemessene Spannungsschwankung am Schwingungskreis, Z_0 seine Impedanz, so ist

$$C = \frac{V}{Z_0}.$$

Es wird also

$$\varepsilon = \frac{V^2}{i_0 \omega_0 Z_0^2}, \tag{1}$$

wo

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{\tau}$$

ist.

§ 2. Die einleitenden Versuche zeigten zunächst, daß der Ton etwa 5000fach linear verstärkt werden mußte. Es war nicht angängig — wegen der damit verbundenen Geräusche —, noch höhere Verstärkungen in Anwendung zu bringen, so erwünscht es wegen der außerordentlichen Tonschwäche gewesen wäre. Sie zeigten weiterhin, daß der Ton kein konstanter, sondern leisen Intensitätsschwankungen unterworfen war, die auf die Dämpfung des Kreises zurückzuführen waren, derart, daß sie bei genügend kleiner Dämpfung hätten zum Verschwinden gebracht werden können. Es ist dies dieselbe Erscheinung, die Schottky (a. a. O. S. 561) mit „Reinheit der Schwingungen" bezeichnet. Es gelang auch späterhin nicht, einen Kreis von so geringer Dämpfung herzustellen, daß diese Tonschwankungen ganz verschwanden. Immerhin war

$$\frac{\pi\vartheta}{\tau} = \frac{\omega_0 L}{R} \sim 150,$$

größer als Schottky (a. a. O. S. 561) für die Abklingzeiten vorgeschlagen hatte.

Merkwürdigerweise fielen aber die ε-Werte samt und sonders zu klein aus, wenn man sie mit Hilfe der aus der Schottkyschen Theorie hergeleiteten Gleichung (1) berechnete. Hierbei zeigte sich nun, daß der beobachtete Effekt nicht etwa die Folge von andersartigen Störungen höherer Größenordnung war oder daß solche Störungen den erwarteten Effekt verdeckten. Auch der ebenfalls bei W. Schottky (a. a. O.) behandelte Wärmeeffekt war nicht für die Erscheinung verantwortlich zu machen, was eine einfache Überlegung zeigte. Die ε-Werte wiesen ferner eine Abhängigkeit von der Frequenz des Schwingungskreises auf, derart, daß sie mit steigender Frequenz im ganzen kleiner wurden. Es handelte sich dabei um größenordnungsmäßige Unterschiede, da die gemessenen Werte im Gebiete 10^{-22} bis 10^{-21} Coulomb lagen. Mit Annäherung an $\omega_0 = 0$ fand anscheinend auch eine Annäherung an den Standardwert von $\varepsilon = 1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb statt. Der experimentellen Festlegung dieses Ergebnisses und seiner Klärung wurde daher von da an das Hauptinteresse gewidmet.

§ 3. Die hierauf abzielenden Bemühungen hatten nun zwei Ursachenbereiche zu unterscheiden. Einmal war es möglich, daß der unerwartete Frequenzeffekt sich auf die Unzulänglichkeiten der Meßanordnung zurückführen ließ. Konnte aber gezeigt werden, daß hier keine Abhängigkeiten von der Frequenz unberücksichtigt und ununtersucht geblieben waren, so blieb nur die zweite Möglichkeit offen: die Ursache war eine innere, sie war im Mechanismus der Elektrizitätsleitung zu suchen.

Von den Größen, die in Gleichung (1) eingehen, kommen vor allen Dingen V, die Spannung am Schwingungskreis, und Z_0, seine Impedanz, in Frage. V wird gemessen. Dagegen stecken in Z_0 alle Konstanten der Apparatur, von denen wieder die wichtigste die Dämpfung des Kreises ist. Außer durch seine eigenen Verluste wird der Kreis durch das ihm parallele Rohr und die Verstärkeranordnung gedämpft. Es soll also im folgenden die Untersuchung der Meßapparatur unter dem erwähnten Gesichtspunkte, und zwar mit besonderer Berücksichtigung der wichtigen Teile, beschrieben werden.

II. Die Untersuchung der Meßanordnung.

1. Das Rohr.

§ 1. Als erster Hauptgegenstand der Untersuchung kam das Rohr, ein Hochvakuumrohr mit Glühkathode, in Frage, das, wie leicht einzusehen, weitgehend evakuiert sein mußte.[1]) Es wurden daher Röhren mit Tantalanoden ausgewählt, die zuerst ein vorzügliches Vakuum aufwiesen. Das während des Gebrauchs freiwerdende Gas — es handelte sich wegen der hohen Entgasung der Elektroden um Spuren — mußte aber, wie sich zeigte, entfernt werden, was, wie üblich, mit Kohle und flüssiger Luft erreicht wurde. Zu diesem Zwecke wurde ein Rohr (vgl. Fig. 2) von 5 cm Durchmesser und 15 cm Länge am oberen Ende mit einem seitlichen Ansatz versehen. Innerhalb des Rohres waren koaxial an einem Glasrahmen R Kathode und Anode angeordnet. Die Kathode war ein V-förmiger Wolframfaden F von etwa 5,5 cm Länge und 0,13 mm Durchmesser, dessen normale Strombelastung im fertigen Rohr etwa 2,5 Amp. betrug. Die Anode, die den Faden umgab, war ein 3,2 cm langer Zylinder Z

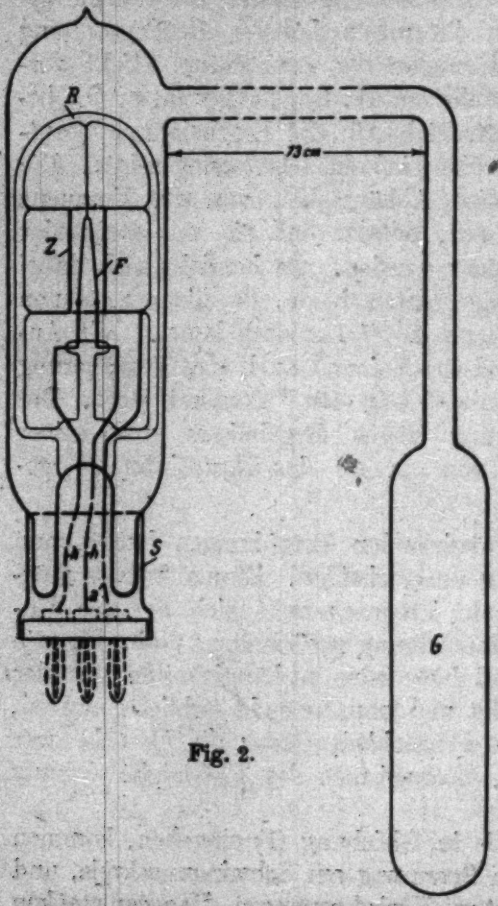


Fig. 2.

1) Gasreste haben unter Umständen im Schwingungskreis Schwankungen höherer Größenordnung zur Folge. Hierauf läßt sich eine Methode der Vakuumbeobachtung gründen, die besonders empfindlich ist, falls der Schwingungskreis parallel zu Gitter und Kathode eines Hochvakuumrohres liegt.

aus Tantalblech vom Querschnitt einer Ellipse, deren größter Durchmesser 1,1 cm, deren kleinster 0,8 cm maßen. Das Rohr wurde nach 30stündigem Evakuieren mit einem Sockel S versehen. Etwa freiwerdendes Gas konnte jetzt vor jeder neuen Meßreihe weitgehend absorbiert werden.

§ 2. Die Kenntnis des inneren Widerstandes ist zur Klärung des Effektes, wie gesagt, von großer Bedeutung. Um die Dämpfung des Kreises klein zu halten, muß, wie leicht einzusehen, der Rohrwiderstand möglichst hoch sein. Deswegen wurde auch im Sättigungsgebiet gearbeitet; denn der Wechselstromwiderstand eines Leiters, der eine bestimmte Stromspannungscharakteristik (β, B) aufweist, ist $1:\frac{\partial \beta}{\partial B}$.

Seine Bestimmung mußte für verschiedene Heizstromstärken, d. i. Sättigungsströme i_0 erfolgen. Es wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Der erste wird durch eine statische Methode dargestellt. Ändert man B um den endlichen Betrag ΔB, so ändere sich β um den Betrag $\Delta \beta$. Wählt man nun ΔB so, daß der lineare Teil der (β, B)-Charakteristik (Sättigungsgebiet) nicht überschritten wird, so ist der Rohrwiderstand

$$R_i = \frac{1}{\partial \beta / \partial B} = \frac{\Delta B}{\Delta \beta}.$$

Das Rohr befand sich während der Messung an demselben Ort wie bei den Schroteffektmessungen. Eine Batterie B_2 von 50 Volt konnte mit Hilfe eines zweipoligen Umschalters U zur Batterie B_1 von ungefähr 200 Volt hinzu- oder ihr entgegengeschaltet werden. Es war konstant

$$\Delta B = (257{,}0 - 149{,}6) = 107{,}4 \text{ Volt}.$$

Die Tab. 1 gibt die Stromänderungen $\Delta \beta$ in Abhängigkeit von den Sättigungsströmen i_0 und die damit berechneten R_i.

Tabelle 1.

i_0	ΔB	$\Delta \beta$	R_i
$0{,}88 \cdot 10^{-3}$ A	107,4 V	$0{,}045 \cdot 10^{-3}$ A	$23{,}8 \cdot 10^3\ \Omega$
1,04		0,054	19,8
1,50		0,081	13,2
3,00		0,165	6,5
4,50		0,228	4,7
10,0		0,50	2,1
14,0		0,60	1,8
20,0		0,91	1,2

§ 3. Der zweite Weg war die Bestimmung von R_i in der Brückenschaltung mit Wechselstrom, der auch von H. Barkhausen (Jahrbuch drahtl. Telegr. u. Teleph. 14. S. 86. 1919) erwähnt wird. Er erschien deswegen wichtig, weil er geeignet war, eine etwaige Frequenzabhängigkeit aufzudecken, die als Fehlerquelle für den aufzuklärenden Effekt in Frage kam. Die voranstehende Messung (Tab. 1) hatte nun gezeigt, daß es sich bei R_i um Widerstände von 10^5—10^6 Ohm handelt. Der „Brückendraht" mußte also recht hochohmig sein. Als guter Ersatz stellte sich der Widerstand (10200 Ω) eines Siemensschen Kompensationsapparates heraus, wie er zusammen mit der bekannten Sprechfrequenzmaschine nach A. Franke gebraucht wird.

Zur Vermeidung von Erdkapazitäten und -Nebenschlüssen wurden die Batterien gegen Erde durch Porzellansockel isoliert und die Kapazitäten gegen Erde durch entsprechende Aufstellung der hohen Widerstände und geeignete Verlegung der Zuleitungen und deren Schutz beseitigt. Die Schaltung, mit der sich störungsfreie Messungen schließlich erzielen ließen, stellt

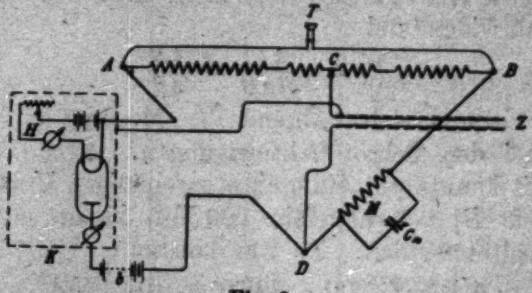


Fig. 3.

Fig. 3 dar. Als Wechselstromquelle diente eine Röhrenerregerschaltung, die fast rein sinusförmigen Strom erzeugte und die Frequenz bis auf Bruchteile einer Periode pro Sekunde konstant hielt. Sie befand sich in einem Nebenraum. Die elektrisch geschützten Zuleitungen Z waren kapazitäts- und selbstinduktionsarm. Der Aufbau der Apparatur im Schutzkasten K war der gleiche wie bei den eigentlichen Untersuchungen am Schroteffekt.

Die Messungen zeigten nun zunächst, daß ein gutes Minimum sich erst erzielen ließ, wenn parallel zum Widerstand M noch ein Drehkondensator C_m angelegt wurde. Das

Rohr besaß also Kapazität. Für seinen komplexen Widerstandsoperator gilt

$$1/\mathfrak{R} = 1/R_i + j\omega C_i,$$

während der Vergleichszweig den Operator $\mathfrak{M}$ hat, wo

$$1/\mathfrak{M} = 1/M + j\omega C_m.$$

Mithin lautet in diesem Fall die Minimumbedingung für Wechselstrom

$$b\,\mathfrak{R} = a\,\mathfrak{M}.$$

Hiernach wird nach Einsetzen und Trennen von Reell und Imaginär

$$R_i = \frac{a}{b} M \quad \text{und} \quad C_i = \frac{b}{a} C_m. \tag{2}$$

Die Messungen wurden bei den Frequenzen 3500, 5000 und 7000 für sechs verschiedene Sättigungsströme i_0 vorgenommen. Die Tabellen 2—4 geben die aus den Werten von a/b und den Kapazitäten nach den Gleichungen (2) berechneten Werte für R_i und C_i in Abhängigkeit von i_0 wieder. Man erkennt, daß eine Abhängigkeit des Rohrwiderstandes von der Frequenz nicht besteht. Deswegen ist in der Fig. 4, welche die Tabellen 2—4 graphisch darstellt, für die zu den einzelnen i_0 gehörigen Werte von R_i jeweils das Mittel aus den Bestimmungen bei den drei Frequenzen genommen worden.

Tabelle 2.

$\omega = 3500$

i_0	R_i	C_i
1	$18{,}2 \cdot 10^5\ \Omega$	$-1 \cdot 10^{-11}$ F
2	10,8	0
5	4,50	2
10	2,22	7
15	1,46	10
20	1,05	18

In Fig. 4 sind auch die der Tab. 1 entnommenen Ergebnisse der statischen Messung ($\omega = 0$) als kleine Kreuzchen eingezeichnet. Diese Werte fallen zu beiden Seiten der letztermittelten Kurve. In Anbetracht dessen, daß ihnen eine weit geringere Genauigkeit zukommt infolge der kleinen $\Delta\,\beta$ als der letzten Messung, bei der die Genauigkeit etwa 1 Proz. ist, muß man die Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden als eine sehr gute bezeichnen. Die Unabhängigkeit des Rohrwiderstandes von der Frequenz ist somit dargetan.

Merkwürdig bleibt die ebenfalls in Fig. 4 dargestellte Rohrkapazität C_i. Sie steigt mit wachsenden Sättigungsströmen an. Von der Frequenz ist sie praktisch unabhängig. Es kann sich hierbei nur um eine scheinbare Kapazität handeln,

der möglicherweise ein Trägheitseffekt der Elektronenemission zugrunde liegt, indem (nach Wehnelt) die Elektronenemission selbst eine Abkühlung des Fadens bewirkt und bei Veränderung der Elektronenemission durch das angelegte Potential sich die

Tabelle 3.
$\omega = 5000$

i_0	R_i	C_i
1	$18{,}1 \cdot 10^5\ \Omega$	$-1 \cdot 10^{-11}$ F
2	10,6	0
5	4,50	3
10	2,21	7
15	1,45	13
20	1,04	18

Tabelle 4.
$\omega = 7000$

i_0	R_i	C_i
1	$18{,}0 \cdot 10^5\ \Omega$	$-1 \cdot 10^{-}$
2	10,6	0
5	4,48	2
10	2,18	6
15	1,44	11
20	1,05	15

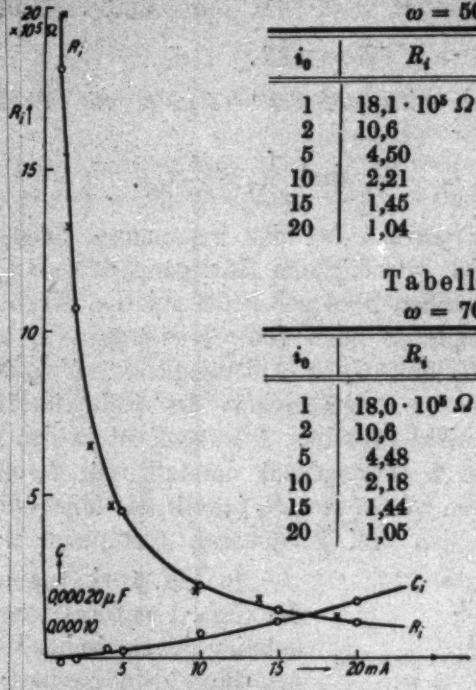


Fig. 4.

zugehörige „statische" Temperatur nicht sofort einstellt. Als mögliche Fehlerquellen kämen noch Restkapazitäten gegen Erde und die Kapazität der Zuleitungen zum Rohr in Frage. Deshalb wurde genau an die Stelle des Rohres ein kapazitätsfreier Widerstand W geschaltet und dieser mit dem Widerstand M verglichen. Die Kapazität der Zuleitungen ergab sich zu $2 \cdot 10^{-11}$ F. Sie ist bereits bei den in Tabellen 2—4 angegebenen Werten ebenso wie die Eigenkapazität $\overline{C_m}$ von M berücksichtigt. Kapazitäten gegen Erde waren, wie sich weiter herausstellte, nicht mehr vorhanden. An der Realität der scheinbaren Rohrkapazität ist somit wohl nicht zu zweifeln.

Der innere Widerstand des Rohres ist nunmehr als hinreichend bekannt anzusehen. Eine Erklärung für die zu kleinen

Elementarquanten ergibt sich hieraus nicht. Sämtliche überhaupt möglichen Abweichungen — soweit das Rohr in Betracht kommt — sind von viel geringerer Größenordnung als der Effekt.

2. Der Schwingungskreis.

§ 1. Der zweite Hauptbestandteil der Schaltung, dessen Eigenschaften hinreichend bekannt sein mußten, wollte man die Ursache für den erwähnten Effekt finden, war der Schwingungskreis, der dem Rohr parallel lag. Seine Dämpfung mußte möglichst klein sein. Wie später gezeigt wird, ist nun die zusätzliche Dämpfung des Schwingungskreises durch äußere Schaltelemente desto kleiner, je kleiner die Impedanz, also [vgl. weiter unten Gleichung (8)] je kleiner die Selbstinduktion L bei gegebenem kleinen Eigendämpfungswiderstand R ist. Andererseits wird im allgemeinen bei einer Spule L/R mit L kleiner. Für die Selbstinduktion ergibt sich daraus ein mäßig großer günstigster Wert. Bei Wechselstrom treten zu den Ohmschen Verlusten aber noch die Verluste durch Hysteresis und Wirbelströme. Es kam demnach darauf an, diese möglichst klein zu machen, also große Eisenquerschnitte zu benutzen und das Eisen, das möglichst schmale Hysteresisschleifen haben mußte, fein zu unterteilen.

Diesen Anforderungen genügte schließlich eine Ringspule deren Kern 9 cm inneren, 17 cm äußeren Durchmesser und eine Höhe von 4 cm besaß. Er bestand aus vielen 0,1 mm starken isolierten Stahldrähten und wurde mit 740 Windungen isoliertem Kupferdraht von etwa 1,8 mm Durchmesser bewickelt.

Die Kapazität des Kreises, in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-8} F, mußte natürlich auch so verlustfrei wie möglich gewählt werden. Nur Glimmerkondensatoren kamen in Frage. Zur Feinregulierung wurde ein Luftdrehkondensator von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ F Maximalkapazität parallel geschaltet.

§ 2. Der so wichtige Gesamtwiderstand R des Kreises selbst und seine Selbstinduktion L wurden nun folgendermaßen bestimmt: Die Spule, von einer 1 mm starken Zinkkappe umgeben, und die Kapazitäten C wurden in Reihe geschaltet und zu einem Zweig einer Wheatstonschen Brücke gemacht. In den anderen Zweig kam ein Ohmscher Widerstand W mit Wicklungen nach Chaperon. Als Stromquelle diente die gleiche Erregerschaltung wie bei der Ermittlung des Rohr-

widerstandes. Die Brückenschaltung war im übrigen ähnlich wie bei der Messung von R_i, ebenso der elektrostatische und elektromagnetische Schutz. Nachdem die Frequenz eingestellt war, wurden Selbstinduktion L und Kapazität C in Stromresonanz gebracht und gleichzeitig auf dem Brückendraht das Minimum gesucht. Da der Resonanzbrückenzweig die Phase 0 besitzt, so ergibt sich der gesamte Dämpfungswiderstand zu

$$R = \frac{a}{b} W,$$

wenn a/b das Brückenverhältnis bedeutet und die Selbstinduktion zu

$$L = \frac{1}{\omega_0^2 C}.$$

Tabelle 5.

Meß-spannung	R in Ω			L in Hy		
	$3 \cdot 10^{-3}$ V	$12 \cdot 10^{-3}$ V	$20 \cdot 10^{-3}$ V	$3 \cdot 10^{-3}$ V	$12 \cdot 10^{-3}$ V	$20 \cdot 10^{-3}$ V
$\omega_0 = 1500$	—	2,41	—	—	—	—
2400	2,37	—	—	—	—	—
3500	2,13	2,30	2,35	0,1160	0,1162	0,1165
5000	2,98	3,05	3,10	0,1166	0,1166	0,1168
7000	4,25	4,30	4,40	0,1162	0,1162	0,1167
9400	6,66	6,71	6,76	0,1176	0,1176	0,1176
12000	9,2	9,2	9,4	0,1185	0,1185	0,1187
15000	—	13,9	14,0	0,1206 ?	0,1206	0,1206

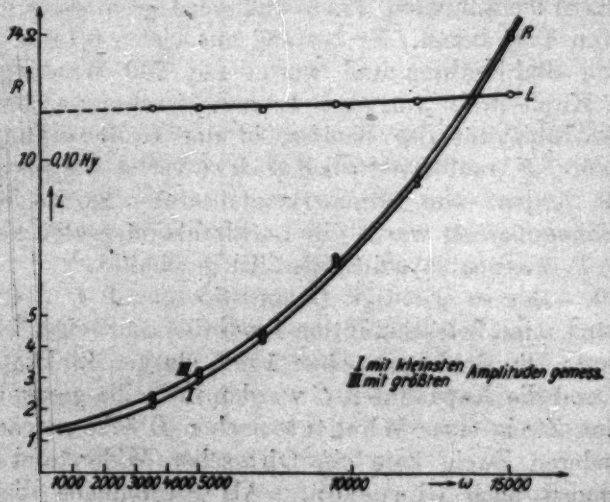


Fig. 5.

Es wurde bei acht verschiedenen Frequenzen ω_0 gemessen, wobei jede Messung mit drei verschiedenen Stromstärken vorgenommen wurde. In der Tab. 5 sind die auf diese Weise ermittelten Werte für die verschiedenen Frequenzen und Meßspannungen zusammengestellt und in der Fig. 5 wenigstens für die Frequenzen 8500—15000 veranschaulicht. Es ist zu sehen, daß sich L nur wenig ändert, R dagegen mit der Frequenz stark zunimmt und auch für große Stromstärken bis 10 Proz. größer als für kleine ist. Die Figur zeigt in L Mittelwerte in bezug auf die verschiedenen Strombelastungen.

§ 8. Diese Messungen könnten nun, was die Bestimmung von R anlangt, nicht ganz stichhaltig erscheinen, da nämlich während der Messung des Schroteffektes die Spule von einem Gleichstrom in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-2} Amp. durchflossen wurde, dem Sättigungsstrom i_0. Es wurde daher, und zwar um die Spule nicht magnetisch zu beschädigen, eine Spule derselben Type gemessen, wobei ihre Wicklung gleichzeitig von einem Gleichstrom durchflossen war. Die Art der Anordnung und die vorbeugenden Maßnahmen zur Vermeidung von Unsymmetrien der Verzweigung zeigt Fig. 6.

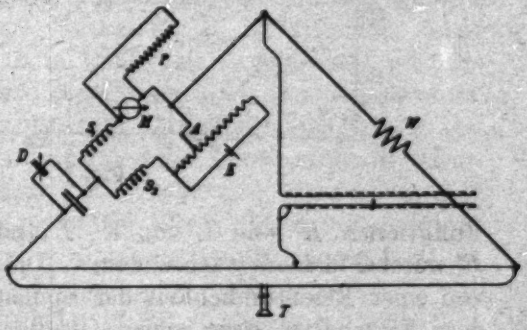


Fig. 6.

Unter der Annahme völliger Gleichheit von S_1 und S_2 sowohl in Selbstinduktion als in Widerstand und völliger Symmetrie der Verzweigung wird der Widerstand einer Spule

$$R' = 2r - R_e,$$

wo r den gemessenen Widerstand des Stromresonanzsystemes und R_e den Kombinationswiderstand, der in Reihe mit jeder Spule lag, bedeuten. Ist l die gemessene Selbstinduktion des Systemes, so wird die Selbstinduktion jeder der beiden Spulen

$$L = 2l.$$

Im übrigen ging die Messung ebenso vor sich wie die zur Bestimmung des Dämpfungswiderstandes des Schwingungs-

kreises. Zuerst wurden die Spulen diesmal sorgsam mit technischem Wechselstrom entmagnetisiert. Gemessen wurde bei der Frequenz 5000, wobei i bis zu einem Maximalbetrage von etwa 180 Milliamp. vergrößert und dann wieder bis auf Null verkleinert wurde. Die Fig. 7 veranschaulicht die beiden

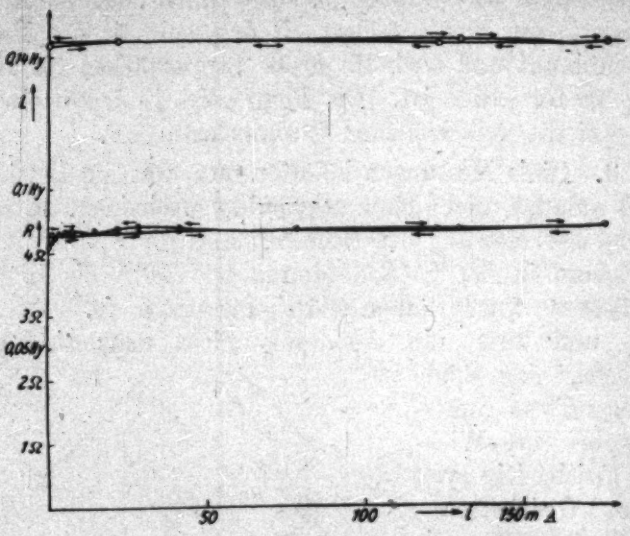


Fig. 7.

Funktionen R' und L von i. L ändert sich fast gar nicht, R' nur bei kleinem wachsendem i. Die Ungenauigkeiten rühren von einer Eigentümlichkeit der Spulen her, daß nämlich nach dem Einschalten einer neuen Gleichstromstufe L und R' nur langsam einem konstanten Werte zustreben, und zwar wurden L und R' innerhalb 12 Stunden ständig kleiner. Es geht also die Zeit in die beiden Größen noch ein. Alle Messungen wurden deshalb ungefähr 10 Minuten nach dem Einschalten einer neuen Gleichstromstufe gemacht. Es folgt also daraus, daß man bei einer beliebigen Gleichstrombelastung der Spule und Wechselstromamplitude stets mit dem fast konstanten R für höhere i (in diesem Falle 4,3—4,4 Ohm) rechnen kann, wenn man, wie dies ja bei der Absorption der Gasreste vor jeder Meßreihe späterhin geschieht, vorher längere Zeit größere Ströme i durch die Spule geschickt hat.

§ 4. Die Impedanz, die ein Schwingungskreis mit Selbstinduktion L, Kapazität C und Dämpfung R als Spannungs-

resonator für einen Wechselstrom der Frequenz ω besitzt, berechnet sich in komplexer Darstellung zu

$$\mathfrak{Z} = \frac{R + j\omega L}{1 - \omega^2 L C + j\omega C R}.$$

Für den Resonanzfall

$$\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$$

geht dies nach Umformung über in

$$\mathfrak{Z}_0 = \frac{\omega_0^2 L^2 - j\omega_0 L R}{R}.$$

Es wird demnach der absolute Betrag, wenn $\frac{\omega_0 L}{R} > 1$,

$$Z_0 = \frac{\omega_0^2 L^2}{R}. \tag{3}$$

Für die Phase gilt

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{R}{\omega_0 L}. \tag{4}$$

φ ist für die vorliegenden Abklingzeiten von der Größenordnung 10′. Vorstehende Formel für Z_0 ist abgeleitet unter der Voraussetzung, daß R in Reihe mit L geschaltet sei. Im vorliegenden Fall ist dies angenähert so. Der Kondensator trägt nur einen geringen Teil zur Dämpfung des Kreises bei. Man darf den Kreis also mit sehr großer Annäherung als Ohmschen Widerstand ansehen. Mit Gleichung (2) ergeben sich die in Tab. 6 zusammengestellten Werte für Z_0; hier finden sich auch genauere Angaben über die Größe von $\omega_0 L/R$.

Tabelle 6.

ω_0	L_{Hy}	R_Ω	$Z_0 \cdot 10^{-5}\,\Omega$	$\frac{\omega_0 L}{R}$
1500	0,116	2,41	0,126	72
2400	0,116	2,27	0,342	123
3500	0,116	2,1	0,786	193
5000	0,117	3,0	1,14	195
7000	0,117	4,2	1,60	195
9400	0,118	6,4	1,93	173
12000	0,119	9,3	2,19	154
15000	0,121	13,9	2,37	131

8. Vergleichstonquelle und Verstärker.

§ 1. Als Vergleichstonquelle bei allen Untersuchungen des Schroteffektes selbst, sowie bei allen Brückenmessungen diente eine Erregerschaltung, gleichfalls eine Anwendung der modernen

Hochvakuum-Glühkathodenröhren. Unter den sehr vielen möglichen Rückkopplungsschaltungen erscheint als eine der für Nieder- und Sprechfrequenzen geeignetsten die Doppelkreisschaltung.[1]) Die Variation der Frequenz wird durch Verändern der beiden Kondensatorgruppen vorgenommen, die zwangsweise mechanisch gekoppelt sind. Die Frequenz zeigt sich bei dieser Schaltungsweise als von dem Heizstrom und der Belastung weitgehend unabhängig. Die maximale Leistung der Schaltung beträgt etwa $^1/_5$ Watt. Die Schaltung läßt an Konstanz der Frequenz und Reinheit der Sinusform jeden mechanischen Summer, und, was die Konstanz der Frequenz anlangt, jeden rotierenden Generator weit hinter sich. Wie sie zu den Messungen geschützt wurde, zeigt Fig. 8 (Erregerschaltung E im Eisengehäuse K_2).

Das Frequenzbereich, das mit der Sprechfrequenzschaltung kontinuierlich überstrichen werden kann, geht von etwa 3500 bis 25000. Für die darunter liegenden Frequenzen wurde eine ganz ähnliche Niederfrequenzschaltung verwandt, die bis $\omega = 300$ herunterreichte.

§ 2. Der letzte wichtige Teil der Apparatur ist der Verstärker — eine bestens geschützte Viererkaskade von Siemens & Halske — der sowohl die durch den Schroteffekt erzeugten Spannungsschwankungen am Kreise als auch die Vergleichsspannung verstärken soll. Nach dem Gesagten liegt er parallel zum Schwingungskreise, dämpft diesen mithin in unerwünschter Weise und muß deshalb eingangs mit Widerstandskapazitätsschaltung versehen werden. Als günstigste Abmessungen ergeben sich bei Sprechfrequenzen $W = {}^1/_2$ Megohm, $C = 5 \cdot 10^{-9}$ F. Die W-C-Schaltung hat auch den weiteren Vorteil, die Selektivität der Anordnung gegenüber Schaltungen mit Eingangsübertragern herabzusetzen. Herabgesetzte Selektivität bedeutet, daß die verschiedenen Frequenzen gleichmäßiger verstärkt werden.

Der Verstärker in einem eisernen Kasten (K_3 in Fig. 8) genügte so in hervorragender Weise allen Ansprüchen, solange es sich um die Verstärkung von Frequenzen über 3500 handelte. Für niederere Frequenzen stand ein entsprechender Niederfrequenzverstärker zur Verfügung.

1) Ausgearbeitet im Laboratorium K im Sommer 1917 als erstes Modell von Siemens & Halske.

Die genaue Größe der Verstärkung interessierte, wie ersichtlich, im vorliegenden Falle nicht. Dagegen mußte die dämpfende Eingangsimpedanz in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz gemessen werden. In Tab. 7 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Werte bei $\omega = 1500$ und 2400 sind an dem Niederfrequenzverstärker gemessen. Naturgemäß enthält die Eingangsimpedanz neben dem Wattwiderstand R_k auch Kapazität C_k.

Tabelle 7.

ω	R_k	C_k
1500	$4{,}9 \cdot 10^8\ \Omega$	$6{,}7 \cdot 10^{-10}$ F
2400	4,2	5,8
3500	5,4	3,3
5000	5,4	3,4
7000	5,2	3,2
9400	5,0	3,1
12000	4,9	3,0
15000	4,4	3,0

4. Der Zusammenbau.

§ 1. Es bleibt nun noch die Beschreibung des Zusammenbaues der Meßanordnung für die Bestimmung von e. Fig. 8 zeigt das Schema derjenigen Schaltung, die bei der ersten

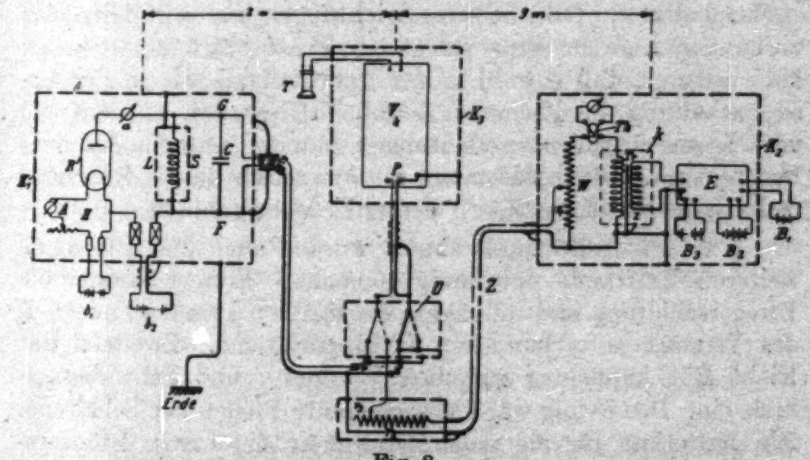


Fig. 8.

Methode der Messung des Elementarquantums in Anwendung kam. In einem Kasten K_1 befanden sich das Rohr R samt Heizapparatur H und der beschriebene Schwingungskreis S.

In einer Entfernung von etwa 9 m befand sich die gleichfalls bereits erwähnte Erregerschaltung E. Ihre Verbrauchsklemmen waren unter Zwischenschaltung eines Transformators Tr mit einem Stöpselwiderstand W verbunden. In Reihe mit W lag ein mit Gleichstrom geeichtes Vakuum-

Thermoelement *Th* für maximal 15 Milliamp. Der Transformator *Tr* war durch die Kappe *k* geschützt und besaß einen geschlitzten Zinkzylinder *z* als Zwischenlage zwischen den beiden gleichen Wicklungen. Dieser sollte Aufladungserscheinungen unterbinden und war zu diesem Zwecke gleichfalls mit K_2 verbunden. Dasselbe geschah mit dem Anfang des Widerstandes *W*.

Von den Enden von r_1, einem Teil von *W*, aus führte die bereits bei der Bestimmung des Röhrenwiderstandes erwähnte metallumklöppelte Leitung *Z* zu einem zweiten Stöpselwiderstand r_2. Mittels eines Umschalters *U* konnte man nun einmal die Punkte *F* und *G* des Schwingungskreises *S* über zwei einadrige Bleikabel, deren Mäntel mit K_1 verbunden waren, das andere Mal die Enden eines Teiles r_3 des Widerstandes r_2 mit den Primärklemmen *P* des Verstärkers V_k, der in seinem Schutzgehäuse K_3 stand, verbinden. Verstärker und Umschalter befanden sich in etwa 2 m Abstand von der Schroteffektschaltung. Alle Schutzvorrichtungen waren miteinander verbunden und an Erde gelegt (in Fig. 8 stark ausgezogen). Man erkennt, daß sowohl in der Schroteffekt- wie in der Erregerschaltung die Klemmen + 200 Volt geerdet, und daß die von ihnen ausgehenden Leitungen ständig miteinander verbunden sind. Diese Maßnahme ist wesentlich für die Störungsfreiheit, da sie Kapazitäten gegen Erde ausschließt.

§ 2. Die Schutzmaßnahmen wurden auch durch folgende weiteren Umstände notwendig gemacht. Erstens streute die Erregerschaltung und induzierte die mit den Primärklemmen *P* des Verstärkers verbundenen Leitungssysteme. Zweitens trat leicht Rückkoppelung zwischen Verstärker und Schwingungskreis ein. Der Erfolg war das sogenannte Pfeifen der Schaltung. Ein Kriterium für die volle Beseitigung der ersten Störungsursache war folgendes: Man schaltete Erregerschaltung und Verstärker ein. Dann mußte sowohl für $r_1 = W$ und $r_3 = 0$ als auch für $r_1 = 0$ und $r_3 = r_2$ vollkommene Tonstille im Telephon *T* bestehen. Maßgeblich für die Beseitigung der zweiten Störungsursache war, wenn bei ausgeschaltetem Rohr *R* und mit den Klemmen *P* verbundenem Schwingungskreis *S* gleichfalls Tonstille im Telephon herrschte. Hörte man in diesem Falle einen Schwankungston, so rührte er von dem ersten Rohre der Verstärkerkaskade her, das nicht völlig entgast war

und einen Gitterstrom besaß. Durch entsprechende Auswahl dieses Rohres ließ sich die Störung beseitigen.

Man kann sich auch noch folgendermaßen von der Frequenzunabhängigkeit der Anordnung überzeugen: Man legt den Widerstand r_3 einmal an Rohr R + Schwingungskreis S und einmal an diesen allein. Der Verstärker V_k ist auf den Schwingungskreis geschaltet. Nun reguliert man r_3 vermittels des Laufstöpsels so, daß ein an den Verstärker angeschlossener Gleichrichter in beiden Fällen gleichen Ausschlag zeigt, was auf gleiche Spannung am Schwingungskreis deutet. Man macht dies für eine Reihe von Frequenzen. Dann müssen sich unter sonst gleichen Umständen die Werte r_3 wie die Widerstände verhalten. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten war im vorliegenden Falle eine sehr gute.

Durch den vorangegangenen Teil ist wohl zur Genüge dargetan worden, daß Fehler der Apparatur nach Berücksichtigung der aufgedeckten Frequenzabhängigkeiten zur Erklärung des Effektes der scheinbar zu kleinen Elementarquanten nicht herangezogen werden können. Aber selbst, wenn noch kleine Fehler wie geringfügige Erdkapazitäten z. B. oder Kapazitäten der Zuleitungen unberücksichtigt vorhanden sein sollten, so erkennt man sofort, daß dies nur einen ε vergrößernden Einfluß ausüben könnte. Diese Fehler kämen aber auch schon deswegen nicht in Frage, weil sie ja einer gegenüber dem Fehler in den ε-Werten verschwindenden Größenordnung angehören müßten. Der Effekt muß deshalb eine innere Ursache haben.

III. Die Messungen von ε im Hinblick auf etwaige innere Ursachen.

1. Berücksichtigung der Rückwirkung des Kreises auf das Rohr.

Bevor die Meßmethoden für ε und ihre genaueren Ergebnisse aufgeführt werden, soll noch ein weiterer Schluß aus dem vorangegangenen Teil gezogen werden. Ein Vergleich der nunmehr bekannten Konstanten der Meßanordnung, besonders von R_i und Z_0 (Tabellen 2 bis 4 und 6, es ist nicht $R_i > Z_0$) lehrt, daß nicht mit der vereinfachenden Voraussetzung von W. Schottky gerechnet werden darf, nämlich, daß der Strom nicht durch die Spannungsschwankungen rückbeeinflußt wird,

welche die im Kreise S erzeugte Schwingung an den Elektroden des Rohres R hervorruft. Nur für diesen idealisierten Fall gilt die eingangs niedergeschriebene Gleichung

$$C = \sqrt{i_0 \omega_0 \varepsilon}.$$

Das Ergebnis für den allgemeinen Fall ist bereits bei W. Schottky (a. a. O., S. 564) angedeutet. Angenommen, man hätte allgemein die Stromschwankungen C'. Dann ist jedenfalls nach dem Vorstehenden

$$C = \lim_{Z_0'/R_i = 0} C'.$$

Nun werde vorübergehend die elektromotorische Kraft E des Schroteffektes eingeführt. Es sei:

$$E = C' (R_i + Z_0'). \tag{5}$$

Geht man nach Division durch R_i zur Grenze über, so wird

$$\lim_{Z_0'/R_i = 0} \left(C' + \frac{Z_0'}{R_i} \right) = \lim_{Z_0'/R_i = 0} \frac{E}{R_i}$$

oder

$$C = \frac{E}{R_i}. \tag{6}$$

Ein Vergleich der Gleichungen (5) und (6) liefert

$$C = C' \frac{R_i + Z_0'}{R_i}. \tag{7}$$

Hierin hat laut Definition Z_0' den Wert

$$Z_0' = \frac{Z_0 R_k}{Z_0 + R_k}, \tag{8}$$

wo R_k für die verschiedenen Frequenzen die Werte der Tab. 7 annimmt. Gleichung (7) stellt also die Korrektur dar, die beim Übergang von allen praktischen zu dem idealisierten Fall in Anwendung zu kommen hat.

2. Die Meßmethoden.

a) Die Methode der direkten Tonvergleichung, wie sie zu den ersten Messungen benutzt worden war.

b) Die Methode der Substitution der Schroteffekt-E.M.K. durch eine bekannte Wechselspannung unter sonst gleichen Verhältnissen.

b) ist nur als Probe auf (a) anzusehen.

§ 1. Zunächst werde die erste Methode betrachtet. Für sie gilt das Schaltbild der Fig. 8 ohne Abänderungen. Sie beruht auf der Bestimmung der Spannungsschwankungen V' am Schwingungskreise S. Es muß, da tatsächlich die Voraussetzung

des idealisierten Falles nicht erfüllt ist, statt V wie in Gleichung (1) V' heißen. Es ist $V' = C' Z_0'$.

Ersetzt man C' hierin nach Gleichung (7), so ergibt sich

$$C = V' \frac{R_i + Z_0'}{R_i Z_0'} = \frac{V'}{Z'} . \tag{9}$$

Z' ist hierbei offenbar der Verzweigungswiderstand der Parallelschaltung von Rohr, Schwingungskreis und Verstärker. Das Rohr verhält sich in bezug auf den Schwingungskreis nicht anders als der Verstärker, nämlich dämpfend, wobei sich seine Kapazität zu der des Schwingungskreises addiert. Das Rohr dämpft den Schwingungskreis natürlich desto mehr, je größer Z_0'/R_i ist. Gleichung (9) stellt also die nachträgliche Rechtfertigung für die Überlegungen des vorigen Teiles anläßlich der Auswahl der Selbstinduktion des Schwingungskreises und der Bestimmung von R_i dar. Für ε ergibt sich nun in Analogie zu Gleichung (1) die allgemeingültige Formel

$$\varepsilon = \frac{V'^2}{i_0 \omega_0 Z'^2} . \tag{10}$$

Gemäß den Gleichungen (8) und (9) wurde nun Z' aus R_i, Z_0 und R_k für die Frequenzen 1500, 2400 einerseits, bei denen der Niederfrequenzverstärker benutzt wurde, und 3500, 5000, 7000, 9400, 12000 und 15000 andererseits, bei denen der Sprechfrequenzverstärker in Anwendung kam, mit Hilfe der Fig. 4 und der Tabellen 6 und 7 berechnet. Das Ergebnis ist für zwei Werte von i_0 in Tab. 8 vereinigt. Da die Messung von ε nach der ersten Methode bei mehr als acht Frequenzen vorgenommen wurde, so mußten bei den übrigen die Werte für Z' durch graphische Interpolation gewonnen werden.

Tabelle 8.

ω_0	Z'	
	$i_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ A	$i_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ A
1500	$0{,}121 \cdot 10^5\ \Omega$	$0{,}110 \cdot 10^5\ \Omega$
2400	0,306	0,241
3500	0,645	0,414
5000	0,864	0,495
7000	1,10	0,562
9400	1,23	0,598
12000	1,32	0,615
15000	1,35	0,622

Die ersten Versuche hatten nun bereits wahrscheinlich gemacht, daß ε mit kleiner werdendem Sättigungsstrom i_0 anwuchs, doch lagen damals infolge der zu geringen Genauigkeit die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze. Jetzt, wo die Ionisationseffekte fehlten, war i_0 eine obere Grenze nur durch

die wachsende Dämpfung des Kreises S infolge abnehmenden Rohrwiderstandes gesetzt, die den Toncharakter bei wachsendem i_0 mehr und mehr verwischte. Die untere Grenze war durch das rapide Anwachsen von R_i und die damit verbundenen Einstellschwierigkeiten mit kleiner werdendem i_0 sowie die große Lautschwäche gegeben. Die nicht zu vermeidende zeitliche Inkonstanz von i_0 gerade bei dunkelbrennendem Rohr, die wohl auf Verunreinigung der W-Kathode durch Th zurückzuführen ist, hätte infolge des großen $\left|\frac{\partial R_i}{\partial i_0}\right|$ die Meßgenauigkeit für kleine i_0 noch weiter verschlechtert. Auf Grund dieser Betrachtung wurden schließlich bei jeder Frequenz hintereinander eine Messung bei $i_0 = 20$ Milliamp. und eine zweite bei $i_0 = 2$ Milliamp. gemacht.

Jede Messung dieser Doppelreihe bestand aus drei Beobachtungen, die sich durch die verschiedenen Werte des den Widerstand r_1 (vgl. Fig. 8) durchfließenden Stromes i, die durch Ändern von W gewonnen wurden, unterschieden. Vor jeder Beobachtung wurde die Frequenz nachgeprüft. r_3 wurde nun solange variiert, bis im Telephon T Tongleichheit vorhanden war.

Unter der Voraussetzung, daß $r_2 \gg r_1$ und $r_2 \gg r_3$ war, wurde bei Tongleichheit die gesuchte Spannung einfach

$$V = i r_1 \frac{r_3}{r_2} . \tag{11}$$

Im ganzen wurde bei 17 verschiedenen Frequenzen gemessen. Die Beobachtungen erstreckten sich naturgemäß über eine Reihe von Wochen. Es konnte dabei festgestellt werden, daß die an verschiedenen Tagen bei derselben Frequenz gemessenen Werte innerhalb der hiernach zu besprechenden Fehlergrenze gut übereinstimmten. Die Ergebnisse aller Messungen sind in Tab. 9 zusammengestellt und werden durch die Fig. 9 veranschaulicht. Man erkennt die mit kleiner werdendem ω_0 steigende Tendenz von ε. Ferner liegen die Werte für $i_0 = 20$ Milliamp. fast sämtlich unterhalb derjenigen für $i_0 = 2$ Milliamp. Außerdem aber zeigt die Kurve deutliche Minima in der Gegend von $\omega_0 = 4000$ und 10000 und ein Maximum bei etwa $\omega_0 = 5000$.

Sind diese Extrema nun reell? Zur Beantwortung dieser Frage muß ein Blick auf die Genauigkeit der Messungen geworfen werden. Unter sonst gleichen Bedingungen kann man

Tabelle 9.

ω_0	$i_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ A			$i_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ A		
	$V' \cdot 10^8$ V	$Z' \cdot 10^{-8}\,\Omega$	$\varepsilon \cdot 10^{22}$ Cb	$V' \cdot 10^8$ V	$Z' \cdot 10^{-8}\,\Omega$	$\varepsilon \cdot 10^{22}$ Cb
1500	1,2	0,12	33	3,1	0,11	27
2400	2,9	0,31	18,5	6,8	0,24	16,7
3000	3,5	0,53	7,3	7,6	0,38	6,7
3200	3,3	0,58	5,1	7,1	0,40	4,9
3500	3,1	0,65	3,3	6,3	0,41	3,3
4000	3,9	0,73	3,6	7,1	0,44	3,2
4500	5,1	0,80	4,6	8,1	0,47	2,8
5000	7,1	0,86	6,7	12,1	0,50	5,8
6000	8,3	1,00	5,7	12,3	0,54	4,4
7000	7,4	1,10	3,2	11,7	0,56	3,2
8170	6,3	1,18	1,8	7,6	0,58	1,1
9400	8,0	1,24	2,2	9,6	0,60	1,4
10000	10,2	1,28	3,2	10,9	0,60	1,7
10700	8,7	1,29	2,1	8,7	0,61	1,0
12000	10,5	1,32	2,7	14,0	0,62	2,1
14000	13,7	1,34	3,7	11,6	0,62	1,3
15000	19,2	1,35	6,7	24,0	0,64	4,5

den Fehler des Mittels aus den Abweichungen der Einzelbeobachtungen bestimmen. Dies würde hier für die ganz tiefen Frequenzen 10—20 Proz., für die mittleren von etwa 3000—9000 ungefähr 10 Proz. und darunter und 10—30 Proz. für die oberen Frequenzen ergeben. Die mittleren Fehler von Z', ω_0 und i_0 sind hiergegen vernachlässigbar. Nun sind aber die Umstände, unter denen die Beobachtungen einer Messung gemacht worden sind, tatsächlich nicht gleich. Zunächst spielt die Lage des Telephons am Ohr eine große Rolle. Je enger es aufgedrückt wird, um so besser läßt sich aus den Schwankungen des Schroteffekttones ein Mittel ziehen, desto mehr spielen aber auch die übrigen Geräusche eine Rolle. Je weiter es vom Ohr entfernt wird, desto mehr kommen nur die Maxima

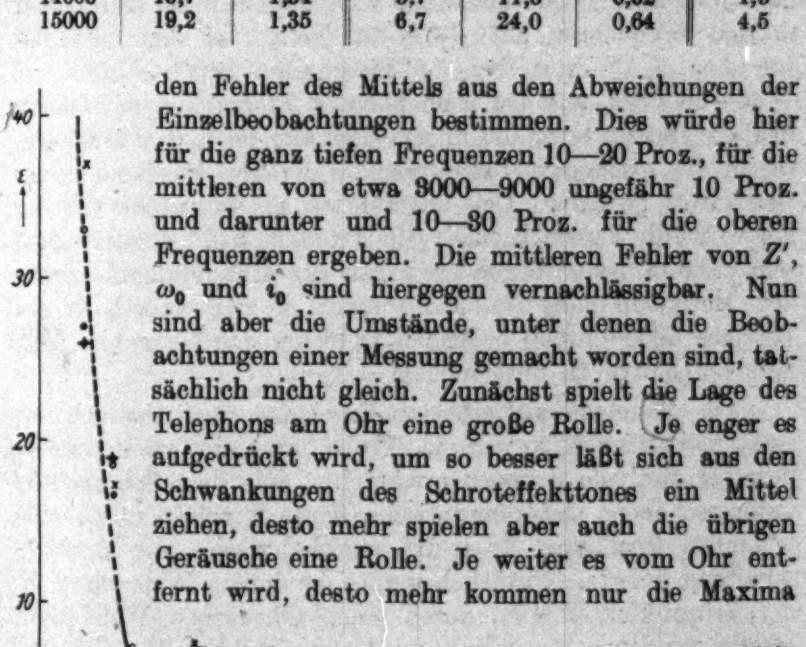


Fig. 9.

der Schwankungen zu Gehör, desto größer wird V' gewählt, desto größer wird dann ε. Versuche zeigten, daß sich durch verschiedene Telephonhaltung bei $\omega_0 = 15000$ z. B. der mittlere Fehler auf 50 Proz. und mehr erhöhen kann. Da es bei den höheren Frequenzen ganz unmöglich war, bei angedrücktem Hörer überhaupt einen Ton zu unterscheiden — der Schwankungston ging so in den Geräuschen auf — so konnte hier das Telephon nur leicht aufgelegt werden. Bei allen übrigen Frequenzen mußte dann mit der gleichen Telephonhaltung gemessen werden. Als weitere subjektive Fehlerquellen kommen Ablenkung durch Lärm und die schnell eintretende Ermüdung in Frage. Die Messungen wurden deshalb sämtlich nur bei vollkommener Stille ausgeführt, d. h. abends, und im allgemeinen wurden nicht mehr als 10 Einzelbeobachtungen hintereinander gemacht. Der mittlere Fehler mit Berücksichtigung aller Begleitumstände wäre demnach bei den beiden tiefsten Frequenzen auf $\pm$ 10—30 Proz., bei den mittleren auf etwa $\pm$ 10 Proz., bei den Frequenzen 10000—12000 auf $\pm$ 20—30 Proz. und bei noch höheren Frequenzen auf 30 bis 50 Proz. festzusetzen. Im allgemeinen war bei $i_0 = 2$ Milliamp. wegen der geringeren Dämpfung des Kreises die Genauigkeit eine etwas größere. Den angeführten extremen Werten der Kurve würde demnach eine reelle Existenz nicht abzusprechen sein. Die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gelangenden Methoden gestatten leider nicht, in den außerhalb des Bereichs 8000—10000 liegenden Gebieten den genaueren Verlauf der Kurve zu untersuchen.

§ 2. Wenn die aufgeführten Ergebnisse auch ziemlich fest zu stehen schienen, so war eine Probe durch eine zweite anders geartete Methode dennoch erwünscht. Die dem Schroteffekt untergeschobene elektromotorische Kraft E wurde durch eine bekannte Spannung S ersetzt, welche wieder die Erregerschaltung lieferte. Natürlich mußte der innere Widerstand R_i der Schroteffekt-E.M.K. durch einen Ohmschen Widerstand ersetzt werden. Die Schaltung, welche die Fig. 10 zeigt, gestattete, diese Substitution mit einem Handgriff vorzunehmen. Die einzelnen Buchstaben haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 8. Auch sonst lagen die gleichen Verhältnisse wie dort vor. Nur wurde der Widerstand r_2 samt den Zuleitungen von der Erregerschaltung in den Eisenkasten K_1 verlegt. Der

Verstärker V_k lag dauernd am Schwingungskreise. Dieser wurde nun zunächst mit der eingestellten Frequenz der Erregerschaltung in Resonanz gebracht. Durch wiederholtes Umschalten mittels des Schalters U wurde dann auf Tongleichheit im Telephon eingestellt. Dies konnte wieder durch geeignete Bemessung von r_3 erreicht werden. Es war somit $E = S$ (falls der Ohmsche Widerstand M = dem Rohrwiderstand R_i war). Nach Gleichung (6) wird dann

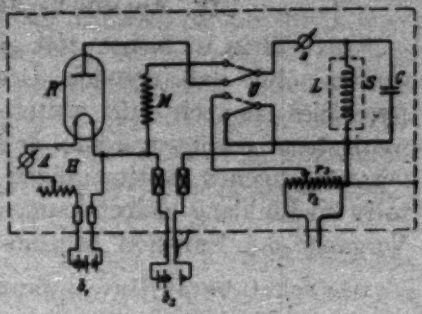


Fig. 10.

$$C = \frac{S}{R_i}. \tag{12}$$

S erhielt man analog V' nach Gleichung (11).

Um die durch verschiedene Umstände herabgesetzte Genauigkeit der Methode nicht gar zu klein werden zu lassen, wurden für jeden Kurvenpunkt 9 Beobachtungen gemacht. Da es sich aber um eine reine Kontrollmessung handelte, so geschah dieses nur für die Frequenzen 1500, 2400, 3500, 7000, 9400, 12000 und 15000. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 vereinigt. Sie sind als Kreuzchen in Fig. 9 eingetragen. Die Werte

Tabelle 10.

ω_0	$i_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ A		$i_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ A	
	$S \cdot 10^8$ V	$\varepsilon \cdot 10^{23}$ Cb	$S \cdot 10^8$ V	$\varepsilon \cdot 10^{23}$ Cb
1500	111	37	29	26
2400	95	17	31	18,8
3500	60	4,6	16	3,7
5000	91	7,4	26	6,3
7000	89	5,0	24	3,8
9400	73	2,5	20	2,0
12000	98	3,6	29	3,4
15000	133	5,2	40	4,8

sind im ganzen etwas größer als die mit der ersten Methode gewonnenen. Dies rührt wohl daher, daß es ganz unmöglich war, während des Umschaltens das knackende Telephon dicht am Ohr zu halten. Die Übereinstimmung ist aber — auch bezüglich der Werte bei den verschiedenen Sättigungsströmen —

so gut, daß die ersten Messungen in ihrem ganzen Umfang als bestätigt gelten dürfen.

IV. Anschließende Überlegungen.

Der Effekt ist bisher stets als ein scheinbarer angesprochen worden, ohne daß irgendein Grund hierfür angegeben worden ist. Dies ist auch ohne weiteres nicht möglich. Es soll nun wenigstens gezeigt werden, daß man mit der Mehrzahl der vorangegangenen Bestimmungen des Elementarquantums qualitativ im Einklang bleiben kann, wenn man dem Effekt eine im Vorgange der Emission liegende Ursache zuschreibt.

Die scheinbaren Unterquanten ein thermischer Effekt.

§ 1. Es soll zunächst die bemerkenswerte Tatsache ins Auge gefaßt werden, daß die Kurve $\varepsilon\,(\omega_0)$ für $i_0 = 20$ Milliamp. unterhalb der für $i_0 = 2$ Milliamp. aufgenommenen zu verlaufen scheint. Eine absolute Sicherheit hierüber geben die Messungen wohl nicht, da die Differenzen zweier bei verschiedenen Sättigungsströmen, aber gleichen Frequenzen beobachteten Werte in der Nähe der an sich nur mit einer gewissen Genauigkeit angebbaren Fehlergrenze liegen. Der Umstand indessen, daß der Effekt für fast alle Frequenzen bei beiden Methoden beobachtet wurde, ist doch eine starke Stütze für sein tatsächliches Vorhandensein. Es sei mithin der Schluß gestattet, daß der Emissionsvorgang als solcher zum Zustandekommen des scheinbaren Unterquanteneffektes einen großen Teil beitragen muß.

W. Schottky verdanke ich nun den Hinweis auf die Möglichkeit, daß eine Hauptvoraussetzung seiner Arbeit nicht zutrifft, nämlich die zeitliche Unabhängigkeit zweier beliebiger Elektronenübergänge voneinander (a. a. O., S. 550). Es soll versucht werden zu zeigen, daß diese Möglichkeit einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt. Im Folgenden schließe ich mich den betreffenden mir brieflich von W. Schottky mitgeteilten Ausführungen an, die mit meinen eigenen inhaltlich im wesentlichen übereinstimmen. Ein aus dem Faden austretendes Elektron hat bekanntlich eine bestimmte Arbeit W zu leisten, die im allgemeinen als von der Temperatur unabhängig angenommen werden kann (vgl. W. Schottky, Bericht über thermische Elektronenemission, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **12**. S. 147. 1915). Hierbei tritt eine Absorption von Wärme ein, die einen lokalen Temperatursturz

zur Folge hat. Es vergeht nun eine gewisse Zeit, bis im Mittel jene Stelle wieder emissionsfähig ist. Ist diese Zeit so groß, daß gemäß der mittleren Strommenge der Austritt eines oder mehrerer weiteren Elektronen aus der abgekühlten Stelle noch innerhalb derselben Schwingungsperiode zu erwarten wäre, so wird dieser Austritt weiterer Elektronen durch das Austreten des ersten Elektrons unterbunden, oder wenigstens wird die Zahl dieser Elektronen beeinflußt; man kann also dann nicht mehr von einer Unabhängigkeit der Elementarereignisse sprechen.

Daß nun für die hörbaren Perioden ($n \sim 1000$) eine derartige Nachwirkung vorhanden sein muß, erkennt man aus folgendem.

§ 2. Hört der ganze Elektronenstrom plötzlich auf, so vergeht bei den üblichen Elektronenströmen nach besonderen Beobachtungen im Lab. K eine Zeit von der Größenordnung $^1/_{100}$ Sekunde, bis die neue Temperatur des Fadens merklich[1]) erreicht ist. Es sind also in der Tat bereits unter der günstigsten Annahme gleichmäßiger Stromdichten Nachwirkungen zu erwarten; in noch viel höheren Graden, wenn an einer Stelle des Fadens zufällig eine starke Abkühlung durch gehäuften Austritt von Elektronen stattgefunden hat.

Eine solche Stelle, an der die Temperatur unter einen gewissen Wert gesunken ist, wird zur Emission untauglich. Dies Gebiet ist zu allererst noch klein, wird nach einer bestimmten Zeit am größten und wird dann wegen der neuzugeführten Wärme rasch wieder kleiner. Zu versuchen ist, ob durch einen solchen Vorgang eine gegenseitige Abhängigkeit der Elektronenemission innerhalb der Periode τ der beobachteten Schwingung bedingt sein kann. Hierzu ist zweierlei zu berücksichtigen: Erstens die Größe g des „sterilen" Gebietes nach der Zeit τ und zweitens die mittlere Fläche f, auf der innerhalb der Zeit τ *ein* Elektron ausgesendet wird. f wächst dauernd mit der Frequenz, g wächst mit der Frequenz zunächst von einem kleinen Anfangswert aus, erreicht ein Maximum und nimmt

---

1) D. h. so, daß der dieser Temperatur entsprechende (hypothetische) Sättigungsstrom nicht mehr als Bruchteile von Prozenten von dem endgültigen (hypothetischen) Sättigungsstrom abweichen würde.

dann wieder ab.[1]) Für ganz große Frequenzen ist f sehr groß gegen g, also völlig Unabhängigkeit vorhanden. ε muß seinen wahren Wert zeigen. Bei etwas kleineren Frequenzen wächst g, f nimmt ab; es beginnt eine teilweise und dann immer stärkere Abhängigkeit der benachbarten Elektronenemission von irgendeiner primär aufgetretenen. ε wird also scheinbar verändert.

Ähnlich ist es, wenn wir von ganz langsamen Frequenzen ausgehen. g ist dann innerhalb einer Periode längst auf den Wert 0 abgeklungen; f wird allerdings auch dauernd kleiner, aber nur proportional τ, wohingegen g während des überwiegenden Teiles der Periode gleich Null ist. Daher ist auch bei beliebig kleinem f keine Abhängigkeit mehr vorhanden. ε muß seinen richtigen Wert zeigen.

Im Zwischengebiet ist die Sache komplizierter. Es ist hier nämlich neben der ungünstigen Beeinflussung des Effektes durch die „Sterilisierung" gewisser Teile der Oberfläche auch eine günstige Beeinflussung der Schwankungen möglich, nämlich in dem Fall, wo das sterile Gebiet gerade nach $^1/_2$, $^3/_2$ Perioden usw. sein Maximum erreicht hat. Dann wird offenbar die Schwankung durch verstärktes Auftreten der Sinusglieder der betreffenden Periode wieder teilweise vergrößert. Es müßte also zunächst ein Minimum auftreten in dem Fall, wo g gerade nach einer viertel Periode seinen größten Wert hat, dann ein Maximum, wenn dies nach einer halben Periode der Fall ist, dann ein vermutlich weniger ausgeprägtes Minimum, falls g nach $^3/_4$ Periode sein Maximum hat, und so müßten mit zunehmender Frequenz noch mehrere, wahrscheinlich immer weniger ausgeprägte Maxima und Minima einander folgen, bis die ganze Sache durch das starke Anwachsen des f-Gebietes überdeckt würde.

§ 3. Die Frequenzabhängigkeit der Minima müßte unabhängig von der Stromstärke sein, da sie ja nur von dem Verhältnis der Zeit ϑ, in der g seinen Maximalwert erreicht, zu der Periode τ der benutzten Schwingung abhängt.

Verkleinerung der Stromstärke bedeutet Anwachsen der f-Werte bei gegebener Frequenz, während die g-Werte dieselben

1) Denn g erreicht mit wachsender *Zeit*, von dem Emissionsmoment aus gerechnet, zunächst ein Maximum, um dann wieder abzunehmen, da eine solche Funktion für t und $1/t$ qualitativ symmetrisch ist, gilt qualitativ dasselbe auch für die Abhängigkeit von $\nu = 1/\tau$.

bleiben; es bleiben dann immer größere Teile der Fläche f, innerhalb deren die wahrscheinlichen nächsten Emissionen in der Nachbarschaft eines betrachteten Emissionselektrons stattfinden, von dem Sterilisierungsvorgang unberührt, und schließlich muß, bei ganz kleinen Stromwerten, für alle Frequenzen wieder der richtige ε-Wert gemessen werden.

Zur Bestätigung dieser Vermutungen bedarf es natürlich noch der Untersuchung des in der vorliegenden Arbeit gekennzeichneten Effektes in anderen Frequenzbereichen, die W. Schottky und der Verfasser schon in einer Vornotiz (W. Schottky und C. A. Hartmann, Zeitschr. f. Phys. **2**. S. 206. 1920) als wünschenswert bezeichnet haben.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung des Schroteffektes gibt Anlaß zur Entdeckung von scheinbaren Unterquanten, deren Größe im allgemeinen mit wachsender Frequenz abnimmt. Sie sind indessen größer, als sie sich unter Zugrundelegung des reinen Wärmeeffektes ergeben würden.

2. Durch die Untersuchung der Meßanordnung wird erwiesen, daß die Ursache dieses Effektes keine äußere sein kann. Die Hauptbestandteile der Apparatur zeigen folgende auf den Effekt bezügliche Eigenschaften:

a) Der innere Widerstand des Rohres ist unabhängig von der Frequenz, dagegen stark abhängig vom Sättigungsstrom. Das Rohr zeigt Kapazität, die mit dem Sättigungsstrome wächst.

b) Der Dämpfungswiderstand des Schwingungskreises ist von der Frequenz stark, die Selbstinduktion nur wenig abhängig. Von dem die Spule durchfließenden Gleichstrome sind beide innerhalb gewisser Grenzen und unter geeigneten Bedingungen fast unabhängig.

3. Es wird die Korrektur angegeben, die beim Übergang von dem Fall endlichen Verhältnisses von Rohrwiderstand zu Impedanz des Schwingungskreises zu dem Fall, wo dieses Verhältnis Null wird — es ist der von W. Schottky betrachtete — notwendig ist.

4. Bei genauerer Betrachtung zeigt die Funktion $\varepsilon(\omega_0)$ Extrema, von denen gezeigt wird, daß sie nicht auf Meßfehlern beruhen.

5. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der scheinbare Unterquanteneffekt eine Funktion des Sättigungsstromes ist.

6. Als qualitative Erklärung für den Effekt und seine Eigenschaften wird die thermische Trägheit der Glühkathode und eine Beeinflussung des Wärmezustandes an ihrer Oberfläche durch ein eben ausgetretenes Elektron angegeben. Die Schottkysche Annahme „unabhängiger Elementarereignisse" gilt also bei den benutzten Sättigungsströmen nicht. Die scheinbare Rohrkapazität wird ebenfalls auf thermische Trägheit zurückgeführt.

Die vorstehende Arbeit wurde im K-Laboratorium des Wernerwerks der Firma Siemens & Halske A.-G. ausgeführt. Ich bin seinen Leitern, besonders dem Leiter der Abteilung, Hrn. Dr. Ebeling, sowie Hrn. Dr. Thürmel wegen der großen Bereitwilligkeit, mit der sie die beträchtlichen Mittel zur Ausführung der Arbeit zur Verfügung stellten, zu wärmstem Danke verpflichtet. Vor allem sage ich aber Hrn. Privatdozenten Dr. Walter Schottky, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein stetes Interesse, das er an ihr genommen hat, und für eine Reihe wertvoller Ratschläge meinen allerherzlichsten Dank.

(Eingegangen 1. Dezember 1920.)

5. *Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit; von W. Schottky.*

Der unzweifelhafte Fortschritt, der in unserer Erkenntnis der Schwankungen bei thermischer Elektronenemission durch die vorstehend skizzierten Untersuchungen Hrn. Hartmanns gewonnen ist, erfordert einige nachträgliche Bemerkungen zu meinen früher (Ann. d. Phys. 57, S. 541—567. 1918) noch *ohne* genauere Kenntnis der wahren experimentellen Tatsachen angestellten Überlegungen.

Zunächst nach der verstärkertechnischen Seite hin. Es könnte scheinen, daß durch die nunmehr konstatierte gegenseitige Beeinflussung der Glühelektronen an der Kathodenoberfläche und die dadurch bedingte scheinbare Verkleinerung der Elementarladung die von mir angegebene Grenze für die eben noch wahrnehmbare, d. h. durch den Schroteffekt nicht überdeckte kleinste Signalleistung wenigstens im Gebiet der Tonfrequenzen beträchtlich hinausgeschoben würde. Bei näherem Zusehen ergibt sich aber, daß meine Angaben S. 563 (zwischen 10^{-17} und 10^{-12} Watt, entsprechend der durch Gleichung (15) S. 562 wiedergegebenen Abhängigkeit von den Konstanten des Schwingungskreises und dem Elektronenstrom), zunächst wenigstens, bestehen bleiben. Denn — was damals aus bestimmten Gründen noch nicht gesagt werden konnte — es kommen für die Störung des Signalempfanges durch den Schroteffekt in Verstärkerröhren zwei verschiedene und zufällig in der Größenordnung gleiche Vorgänge in Betracht, von denen nur der *eine* durch die Resultate Hrn. Hartmanns betroffen scheint.

Man hat nämlich mit einem Schroteffekt im Gitter- und Anodenkreis, beim Gitter- und Anodenstrom zu rechnen. Im Gitterkreis ist zwar der Strom — es handelt sich bei Röhren, die oberhalb der Ionisierungsspannung der Restgase arbeiten, um den Ionenstrom, der durch Stoß der Elektronen auf die Restgas moleküle entsteht — um viele Zehnerpotenzen kleiner als der

zur Anode fließende Elektronenstrom; dafür ist aber der Scheinwiderstand des angeschlossenen Schwingungskreises 10—30 mal größer, und, was wichtiger ist, der Schwankungseffekt im Anodenkreise ist beim Vergleich mit dem im Gitterkreise mit der Leistungsverstärkung, also dem Quadrat der linearen Verstärkung der Röhre zu dividieren, was einen weiteren Faktor zugunsten des Gittereffektes von der Größenordnung 100 bis 10000, je nach der Röhre, ergibt. Der Gesamtfaktor bewegt sich also zwischen 10^3 und $3 \cdot 10^5$, und gerade das ist auch der Betrag, um den in Hochvakuumröhren mit negativen Gitterpotentialen und über der Ionisierungsspannung liegenden Anodenpotentialen der Anodenstrom größer zu sein pflegt als der Gitterstrom. (Ein Verhältnis von $3 \cdot 10^4$ gilt für eine gut entgaste Röhre; $3 \cdot 10^3$ bedeutet schon ziemlich schlechte Entgasung.) Nach der angezogenen Formel (15) wäre also der Gitter- und der Anodenschroteffekt von der gleichen Größenordnung — falls die Voraussetzungen der Rechnung in beiden Fällen zuträfen, und die gemachte Größenordnungsangabe würde bestehen bleiben, wenn für *einen* der beiden Effekte die gemachten Voraussetzungen zuträfen.

Nun gilt, wie Hr. Hartmann gezeigt hat, für den Elektronenstrom die Annahme der unabhängigen Elementarereignisse nicht. Der Effekt ist im Gebiet der Tonfrequenzen viel kleiner als nach dieser Voraussetzung zu erwarten. Also haben wir zu schließen, daß, wenn für den Gittereffekt die Voraussetzung der unabhängigen Elementarereignisse *zutrifft*, *dieser* im Gebiet der Tonfrequenzen der für den Schroteffekt der Verstärkerrohre maßgebende ist.

Das wäre nun am besten mit absichtlich schlecht entgasten oder schwach gasgefüllten Röhren zu prüfen. Vor der Hand liegt noch kein Grund vor, an der Unabhängigkeit der einzelnen Ionisationsvorgänge voneinander zu zweifeln; freilich wird man auch hier irgendwelche indirekten Rückwirkungen nicht von vornherein ausschließen können. Dieser Effekt wäre also noch zu untersuchen, und es wäre jedenfalls erwünscht, wenn sich *hier* die Bedingungen so wählen ließen, daß an die Berechnung der Elementarladungen zu denken wäre.

Damit komme ich zu der wissenschaftlichen Seite der Sache. Daß unsere Versuche eine Stütze für die Existenz des

Subelektrons darstellen, ist nicht unsere Meinung; eher wird man sie als ein besonderes lehrreiches Beispiel dafür ansehen können, daß man bei der Bestimmung von Elementarkonstanten unter Zuhilfenahme irgendwelcher Gesetze, in die diese Konstanten eingehen, nicht vorsichtig genug sein kann. Hätten wir nicht mehrere Veränderliche des vermuteten Gesetzes zur Verfügung gehabt und einen systematischen Gang der „Konstante" mit diesen Veränderlichen festgestellt, so wäre in der Tat der Schluß auf einen falschen Wert der „Konstante" sehr naheliegend gewesen. Doch mag man sich zu den bisherigen Resultaten stellen, wie man wolle, jedenfalls wäre es von großer Bedeutung, wenn man die Variablen so wählen könnte, daß man in einem Gebiet arbeitet, wo kein Gang der „Konstante" mit der Frequenz usw. mehr vorhanden ist, und das wäre nach dem Deutungsversuch am Schluß der vorstehenden Arbeit entweder das Gebiet der ganz tiefen oder der ganz hohen Frequenzen. Von diesen beiden scheint mir nun das Gebiet der ganz tiefen Frequenzen vorläufig noch als das geeignetere, und es wäre hierbei daran zu denken, den anzuregenden Schwingungskreis, in Form eines besonders ungedämpften Vibrationsgalvanometers, das zugleich als Meßinstrument dient (nach Art des z. B. von Hrn. Hammer in Freiburg benutzten), an das *Ende* der Verstärkeranordnung zu legen.

Eine *rechnerische* Weiterverfolgung der bisher erhaltenen Resultate erscheint mir dagegen bis zu einem gewissen Grade unwissenschaftlich. Denn es handelt sich offenbar um einen recht zusammengesetzten Vorgang, bei dem Wärmeleitung, Strahlung, Abhängigkeit der Elektronenemission von der Temperatur, Wärmekapazität, Austrittsarbeit der Elektronen und vielleicht noch einiges andere neben den eigentlich interessanten atomistischen Fragen (Wärmebewegung in Gebieten, wo die Schwankungen nicht mehr zu vernachlässigen sind) eine Rolle spielen. *Wenn* man über diese Dinge etwas erfahren will, wird man sicher Anordnungen erdenken können, bei denen die einzelnen Unbekannten nicht in so komplizierter Verkettung auftreten, wie bei unserem Problem.

3. Dezember 1920.

(Eingegangen 21. Dezember 1920.)

6. *Über die Dichte, das Brechungsverhältnis und die Dispersion des gasförmigen Stickstoffes bei seiner Siedetemperatur;*

von Erich Gerold.

(Gekürzte Leipziger Dissertation.)

Einleitung.

In einer Arbeit von Augustin[1]) wurde das Brechungsverhältnis der Flüssigkeit gegen das betreffende Gas von der gleichen Temperatur durch den Versuch festgestellt. Zur Gewinnung des wahren Brechungsverhältnisses wurden das Brechungsverhältnis und die Dichte des Gases für seine Siedetemperatur aus einer Dispersionsformel von Scheel[2]) unter Anwendung der Lorenz-Lorentzschen Refraktionsformel und unter Annahme der Gültigkeit des Gasgesetzes berechnet. Diese bisher nur berechneten Werte zunächst für Stickstoff durch den Versuch zu bestimmen, ist das Ziel vorliegender Arbeit.

I. Dichtebestimmung.

Zur Bestimmung der Dichte wird das Auftriebsverfahren benutzt. Es wird angestrebt, die Dichte auf 0,5 pro Mille genau zu bestimmen. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Die Wage *A* hat bei voller Belastung (20 g) eine Empfindlichkeit von 0,1 mg pro Skalenteil. Sie ist auf einer Marmorplatte befestigt worden. Die Glasplatte *C* bildet die Unterlage und Abdichtung für den aus 0,8 cm dickem Zinkblech gefertigten Wagekasten *F*. Der Senkkörper *G* besteht aus geschmolzenem Quarzglas, weil nach Scheel und Heuse[3]) das

1) H. Augustin, Ann. d. Phys. 46. S. 419. 1915.
2) K. Scheel, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. S. 24. 1907.
3) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 1. 1914.

Verhalten des Quarzes bei tiefen Temperaturen genau bekannt ist und weil seine Volumenänderung durch Abkühlen auch wegen des kleinen Ausdehnungskoeffizienten aufs geringste beschränkt ist. Ein möglichst großer Rauminhalt für den Senkkörper ist dadurch erreicht worden, daß er in Form einer Hohlkugel von rund 6 cm Durchmesser hergestellt wurde. Der Hohlraum ist luftleer gepumpt, um zu verhindern, daß bei der starken Abkühlung die etwaige Gasfüllung durch ihr Zusammenziehen einen äußeren Überdruck hervorbringen könnte, der eine schwer zu ermittelnde Volumenänderung herbeiführen würde. Der Senkkörper befindet sich in einem Hohlzylinder, der aus zwei Teilen H_1 und H_2 besteht. Dieser ist aus getriebenem Kupferblech von 0,1 cm Stärke gefertigt. Der obere Teil H_1 ist gasdicht in der Glasplatte befestigt. Der untere Teil H_2 ist unten geschlossen und hat einen etwas größeren Durchmesser. Beide Teile sind 5 cm ineinander geschoben und durch einen 5 cm hohen, 0,4 cm dicken Korkring J fest miteinander verbunden. Um die Verbindungsstelle der beiden Zylinderteile ist ein Streifen dünner Gummi von einem Pilotballon gewickelt worden. Dadurch wird eine gasdichte Abdichtung erzielt. Die Haken K sind durch Bindfaden miteinander verbunden, um zu verhindern, daß der untere Teil beim Abkühlen unter Umständen herabfallen könnte.

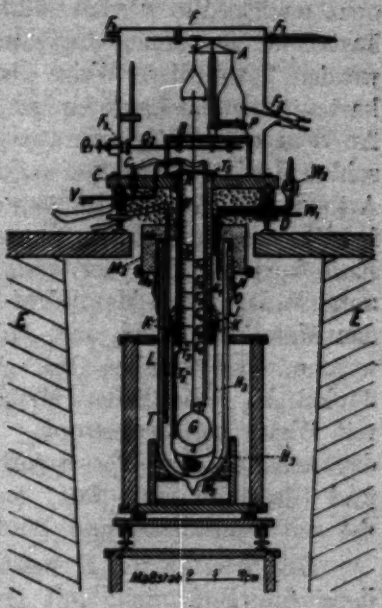


Fig. 1.

Als Temperaturbad dient flüssiger Stickstoff, der in einem Dewargefäß L den Kupferzylinder umgibt. Der den Senkkörper umhüllende Zylinder ist aus Kupfer gewählt worden, damit ein schneller und sicherer Temperaturausgleich zwischen Flüssigkeit außen und Gas innen erreicht wird. Die zwei Zylinderteile sind durch eine die Wärme isolierende Korkschicht

voneinander getrennt. Auf diese Weise wird vermieden, daß der Flüssigkeit durch den mit der äußeren Luft in Verbindung stehenden oberen Metallteil ständig soviel Wärme zugeführt wird, daß sie zu stark sieden würde und deshalb immer erneut nachgefüllt werden müßte. Auch wäre wohl der Wagekasten bei zusammenhängendem Kupferteil zu stark abgekühlt worden. Auf diese Weise aber ist die Temperatur im Wagekasten selbst im Laufe einiger Stunden nur um 2—3° gesunken. An dem oberen Zylinderteil ist in geeigneter Höhe der Verschluß des Dewargefäßes angebracht. Er ist von der gleichen Art wie ihn Augustin verwendet hat und wie ihn Lilienfeld[1]) zur Verbindung doppelwandiger Rohre angibt. Der Kunstkorkring M_1, der ganz streng auf den Kupferzylinder aufpaßt, ist in den Metalltopf M_2 hineingepreßt und kann durch den Metalldeckel M_3 mit Hilfe von Schrauben nachgezogen werden. Der zwischen Glas und Kork bzw. dem an den Metalldeckel M_3 befindlichen Metallring freibleibende Raum N ist mit Watte voll ausgestopft. Der Verschluß ist eigentlich für das Arbeiten mit Wasserstoff berechnet. Um den Metallring und Glasgefäß wird dann noch ein Gummistreifen O gelegt, der mit Isolierband und Bindfäden festgemacht ist.

Der Wagekasten F besitzt in der Vorderwand verschiedene (im Bild nicht mit gezeichnete) gasdicht aufgekittete Glasfenster, um die Gewichte, die Einstellung der Wage, die Stellung des Reiters und ein im Kasten befindliches Thermometer ablesen zu können. Die Reiterverschiebung erfolgt wie bei jedem anderen Wagekasten, nur daß der äußere Teil in einem dünnen Schlauch aus Patentgummi gasdicht hin- und hergeschoben werden kann. Der Schlauch ist an dem Rohrstutzen F_1 des Kastens befestigt. Die Gewichte befinden sich auf einem stufenförmig gebauten Tischchen P. Der vordere Rand von P ist kreisförmig ausgeschnitten und paßt sich in Form und Höhe an die rechte Wagschale an. Zum Auflegen und Abnehmen der Gewichte wird ein Zängchen benutzt, das durch einen Gummischlauch gasdicht am Ansatz F_2 des Wagekastens befestigt ist.

Das Feststellen der Wage wird durch eine in der linken

1) J. E. Lilienfeld, Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase 13. S. 165 1910/11.

Kastenwand bei F_3 durch eine gasdichte Stopfbüchse eingeführte Welle Q_1 betätigt.

Links oben am Kasten ist der Rohrstutzen F_4 angelötet, durch den das zu untersuchende Gas eingeleitet wird.

Um zwischen den einzelnen Wägungen den Nullpunkt der Wage neu bestimmen bzw. nachprüfen zu können, muß der Senkkörper angehängt und wieder entfernt werden können, ohne daß der Wagekasten abgehoben zu werden braucht. Das wird durch eine in der Vorderwand des Kastens eingebaute Vorrichtung erreicht.

Bei den Vorversuchen mit flüssiger Luft traten geringe Schwankungen der Wage auf, die auf Gasströmungen im Zylinder zurückzuführen waren. Um diesen Fehler auszuschalten, ist der Kupferzylinder mit einer Metallplatte R abgeschlossen worden. In der Mitte hat sie ein Loch von 1 cm Durchmesser, durch das der Aufhängefaden geht. An dieser Platte sind an drei Zwirnfäden sechs Zelluloidscheiben $S_1 \ldots S_6$ wagerecht aufgehängt. Durch diese sind in der Gassäule fünf wagerechte Räume entstanden, die ein Entstehen eines senkrechten Gasstromes verhindern.

Um die Temperaturverteilung im Metallzylinder feststellen und auch einigermaßen verfolgen zu können, sind fünf Thermoelemente $T_1 \ldots T_5$ eingebaut (nur T_1 ist im Bilde gezeichnet, von den anderen sind die Lötstellen durch Kreuze angegeben). Sie befinden sich in Abständen von 1, 5, 8, 18 und 28 cm über dem Senkkörper, einen Zentimeter von der Zylinderwand entfernt. Das Thermoelement T_5 ist auf dem oberen Rand des Zylinders festgelötet. Diese fünf Thermoelemente und noch ein sechstes, das sich in schmelzendem Eis befindet, können einzeln gegen ein anderes Thermoelement T geschaltet werden, das in die Flüssigkeit im Dewargefäß hineinragt. Alle Thermoelemente sind aus Eisen- und Konstantandraht hergestellt worden. Diese Zusammenstellung Eisen-Konstantan ist gewählt worden, da sie für tiefe Temperaturen noch empfindlich genug ist. Ihre Spannungskurve für diesen Temperaturbereich ist durch Arbeiten von Kamerlingh Onnes und Crommelin[1]) genau bekannt. Die Siedetemperatur der Flüssigkeit

1) H. Kamerlingh Onnes and C. A. Crommelin, Commun. of Leiden 95a.

ergibt sich aus ihrem Dampfdruck nach einer Tabelle von Holst.[1])

Es ragt in den Zylinder noch ein Glasrohr U hinein, durch welches die Luft entweichen kann, wenn in dem Wagekasten bei F_4 das zu untersuchende Gas eingeleitet wird.

Bei den Voruntersuchen trat beim Einfüllen der flüssigen Luft eine Leidenfrostsche Erscheinung auf. Mit bestem Erfolg ist dagegen ein Stück Kupfergaze H_3 verwendet worden, das rund um den Boden des Zylinders angelötet ist und bis auf den Boden des Glasgefäßes herabreicht.

Durch den Verschluß des Dewargefäßes führen gasdicht ins Innere außer dem schon erwähnten Thermoelement T und dem Abdampfrohr W_1 noch ein doppelwandiges Zuführungsrohr W_2 für die Flüssigkeit und ein doppelwandiger Sieder W_3 nach Lilienfeld, um Siedeverzüge und Temperaturschwankungen zu vermeiden (in der Figur ist nur der unterste Teil des Sieders unter dem Kupferzylinder zu sehen).

Der Raum zwischen Verschluß und Glasplatte ist mit Watte ausgefüllt, um eine Kondensation von Wasser in Form von Eis am oberen Zylinderteil und an der Glasplatte zu verhindern.

Da die Flüssigkeit nur als Temperaturbad dient, muß sie nicht unbedingt aus reinem Stickstoff bestehen. Sie kann Beimengungen von Argon und Sauerstoff enthalten, wenn nur ihre Siedetemperatur bestimmt werden kann. Aus einer Arbeit von Holst und Hamburger[2]) kann die Siedepunktserhöhung für beigemengtes Argon, aus einer Arbeit von Baly[3]) bzw. Behn und Kiebitz[4]) die für beigemengten Sauerstoff entnommen werden. Es wurde also atmosphärischer Stickstoff aus Stahlflaschen verflüssigt. Bei den Wägungen ist so verfahren worden, daß in Abständen von einer halben Stunde eine Probe von dem verdampfenden Gas aufgefangen und auf seinen Sauerstoffgehalt hin geprüft worden ist. Zur Sauerstoffbestimmung dient pyrogallussaures Kalium. Der Sauerstoffgehalt hat sich in den bei den Wägungen verflossenen Zeit

1) G. Holst, Commun. of Leiden 148a.

2) G. Holst [u. L. Hamburger, Versl. K. Ak. van Wet. 24. S. 798. 1915.

3) E. C. C. Baly, Phil. Mag. 49. S. 517. 1900.

4) U. Behn u. F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 12. S. 421. 1903.

nicht geändert. Der Argongehalt ist nicht besonders bestimmt worden. Er wurde nach den Angaben von Holst und Hamburger für atmosphärischen Stickstoff angenommen. Der Wagekasten wird mit möglichst reinem Stickstoff gefüllt. Dieser wird hergestellt nach dem gleichen Verfahren, wie es auch Augustin nach den Angaben von Fischer und Alt bzw. Knorre[1]) angewendet hat. Das Reinigen und Trocknen des Gases geschieht in der von Augustin bereits benutzten Weise. Dann kommt das Gas durch das Rohr F_4 in den Wagekasten. Wenn alles mit Stickstoff gefüllt ist, schließt man das Rohr V. Das Gas im Wagekasten steht jetzt unter dem Druck des Gasometers, der ungefähr 5 mm Quecksilber beträgt, bis die Temperatur im Kupferzylinder sich nicht mehr ändert. Die Flüssigkeit ist erst dann eingefüllt worden, als der Wagekasten schon mit Stickstoff gefüllt war. Während der Wägungen wird die Leitung vom Gasometer fast ganz geschlossen und an einer Stelle zwischen Verbrennungsröhren und Ausfriergefäßen die Verbindung mit der Atmosphäre durch ein enges Rohr hergestellt. Der vom Gasometer her kommende ganz geringe Gasstrom geht an dieser Stelle ins Freie und verhindert das Eindringen von Luft. Im Wagekasten sind flache Schalen mit Phosphorpentoxyd aufgestellt, die etwa noch vorhandene Feuchtigkeit aufzunehmen.

Die Bestimmung der Dichte geschieht nach folgender Formel:

$$d_G = \frac{a_G}{a_W} \cdot (d_W - d_L) + d_L .$$

Es bezeichnen dabei

d_G die Dichte des kalten Stickstoffes,
d_L die Dichte der Luft,
d_W die Dichte des Wassers,
a_G den Auftrieb im Gas gegen Luft und
a_W den Auftrieb im Wasser gegen Luft.

Die Temperatur wird in der thermodynamischen Skala (Nullpunkt bei $-273{,}09°$ C.) gemessen. Die Temperatur des Gases im Kupferzylinder stimmt mit der Temperatur der Flüssigkeit überein bis auf einen Betrag, der sicher unter $0{,}03°$ liegt.

1) K. v. Knorre, Die chem. Industrie 25. S. 531, 550. 1902.

Es sind folgende Werte gefunden worden:

	Dichte	Druck	Temperatur
I	0,0044964	741,10 mm	77,75°
II	0,0044970	741,10 „	77,70°
III	0,0044894	740,11 „	77,69°
IV	0,0044891	739,11 „	77,68°
V	0,0044880	739,11 „	77,77°
VI	0,0044869	739,11 „	77,82°

Aus vorstehender Tafel ist zu ersehen, daß in den Fällen I und II zur höheren Temperatur auch die geringere Dichte gehört. In den Fällen IV, V und VI ist bei gleichem Druck auch der Einfluß der Temperaturzunahme im gleichen Sinne zu bemerken. Nach dem Gasgesetz alle Werte auf 741,10 mm und 77,75° umgerechnet und daraus den Mittelwert genommen, ergibt:

$$d_G = 0{,}0044978 \pm 17 \cdot 10^{-7}$$

bei 741,10 mm Druck und 77,75°. Das ist eine Genauigkeit von 0,3—0,4 pro Mille.

II. Brechungsverhältnis und Dispersion.

Zur möglichst genauen Bestimmung der Brechungsverhältnisse von Gasen kommen nur Interferenzverfahren in Frage. Es soll eine Genauigkeit von einem pro mille von $n - 1$ erreicht werden. Man entschied sich für eine Anordnung nach Mach.[1] Die von Mach angegebenen Silberspiegel sind durch total reflektierende Prismen ersetzt worden, deren Hypotenusenflächen versilbert sind. Der Interferenzrefraktor ist im hiesigen Institut gebaut worden.

Die Gaskammer, in die das zu untersuchende Gas kommt, muß möglichst vollständig von der als Temperaturbad dienenden Flüssigkeit umgeben sein, doch muß verhindert werden, daß in den Lichtweg des Interferenzrefraktors die dauernd siedende Flüssigkeit mit hineinkommt. Fig. 2 stellt das verwendete Gefäß dar. Es ist zunächst wie ein gewöhnliches doppelwandiges Gefäß gebaut. Am äußeren Glasmantel ist unten ein Rohrstutzen mit aufgeschmolzenem Planglas von 8 mm Dicke angeblasen. Der innere Teil des Dewargefäßes ist nach oben durchgestülpt und ebenfalls mit einem Rohrstück

1) L. Mach, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 12. S. 69. 1892.

mit aufgeschmolzenem Planglas abgeschlossen. An dieses innere Rohr ist ein etwas weiterer Zylinder angeschmolzen, der die eigentliche Gaskammer *A* bildet. Diese ist oben durch einen zylindrischen Teil *B* von 40 cm Länge abgeschlossen, der an beiden Seiten mit planparallelen Deckplatten versehen ist. *C* ist das Vakuum des Dewargefäßes. Der Teil *B* ist auch luftleer gepumpt und bildet das sogenannte Vorvakuum. Die Gaskammer hat von Planplatte zu Planplatte eine Länge von ungefähr 150 mm. Auf der unteren Planplatte steht ein Quarzzylinder *D* von 14 mm innerem und 25 mm äußerem Durchmesser. Seine Länge beträgt ebenfalls rund 150 mm. Am unteren Ende hat er drei angeschliffene Füßchen. Das obere Ende ist plangeschliffen und der Ebene der drei Füßchen parallel. Der zwischen der Oberfläche des Zylinders und der oberen Planplatte verbleibende Zwischenraum von ungefähr $^1/_2$ mm Dicke kann jederzeit mit dem Kathetometer auch durch das Dewargefäß und die Flüssigkeit hindurch mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Zu diesem Zwecke ist in der Versilberung des Gefäßes ein 2 cm breiter Ring bei *a* . . . *a* freigelassen worden. Wäre der Quarzzylinder nicht vorhanden, so wäre eine genauere Längenbestimmung der Gaskammer durch das Vakuum des Dewargefäßes hindurch gar nicht möglich oder wenigstens mit großen, nicht berechenbaren Fehlern behaftet. Es wird ein Quarzzylinder gewählt, da für das Quarzglas das Verhalten bei tiefen Temperaturen genau bekannt ist. Das Vorvakuum dient dazu, um den Temperatursprung zwischen Flüssigkeit und Zimmertemperatur zu überbrücken und ein Beschlagen der Deckplatten zu verhindern. Durch das Rohr *E* kann die Gaskammer mit dem zu prüfenden Gas gefüllt bzw. ausgepumpt werden. Der Verschlußteil für das Gefäß ist ganz ähnlich dem bei der Dichtebestimmung verwendeten. Er besteht auch wieder aus einem Kunstkorkring *F*. Dieser paßt streng in den Metalltopf *G*,

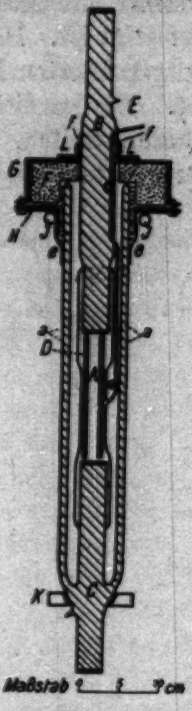


Fig. 2.

am Glasteil B liegt er lose an. Er kann durch den Metalldeckel mit Hilfe von Schrauben noch nachgezogen werden. Der Deckel H ist auf einem eisernen Ring J festgeschraubt, welcher mit einem Stiel und Klemme an einem starken Stativ befestigt ist. Das Glasgefäß ruht auf einem mit Tuchstreifen ausgepolsterten Holzring K, der am gleichen Stativ festgemacht ist. Die gasdichte Abdichtung geschieht bei e und f durch Gummistreifen. Sonstige Hohlräume zwischen Glas und Kork bzw. Metall sind ebenfalls wieder mit Watte ausgestopft worden.

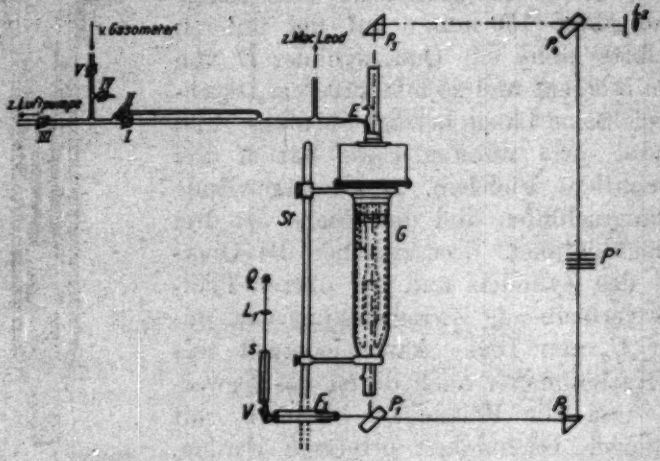


Fig. 3.

Die ganze Anordnung ist in Fig. 3 skizziert. Das von der Lichtquelle Q kommende Licht wird durch die Linse L_1 auf den Spalt S des Vorzerlegungsapparates V abgebildet. Die einzelnen Spektrallinien werden durch das Fernrohr F_1 auf der Platte P_1 des Interferenzrefraktors abgebildet. Das einfarbige Licht wird durch P_1 in einen gebrochenen und einen gespiegelten Strahl zerlegt. Durch die Prismen P_2 und P_3 werden diese Strahlen nach der Platte P_4 zu gespiegelt und kommen in dem Raum hinter P_4 zur Interferenz. Die Interferenzstreifen werden durch eine Lupe L_2 betrachtet. Die Verschiebung wird gegen ein Fadenkreuz gemessen, das so aufgestellt ist, daß es keine Parallaxe gegen die Streifen zeigt. Das Fadenkreuz kann je nach der Richtung der Streifen gedreht werden. Als Lichtquelle dient eine für Längsdurchsicht geeignete Quecksilber- bzw. Kadmium-Quarzlampe. Zur

Messung werden benutzt die Linien Cd rot $\lambda = 643{,}8\,\mu\mu$, Hg grün $\lambda = 546{,}1\,\mu\mu$, Hg violett $\lambda = 435{,}8\,\mu\mu$. Das Gefäß G ist an einem starken Stativ St festgemacht und befindet sich in dem einen Lichtweg des Interferenzrefraktors. In dem anderen Lichtweg sind den vier Planplatten des Dewargefäßes entsprechend ebenfalls vier Planplatten P' von ungefähr der gleichen Dicke eingeschaltet, von denen eine noch um eine wagerechte Achse drehbar ist. Auf diese Weise erhält man Interferenzstreifen von nicht zu hoher Ordnungszahl. An dem Rohr E ist gasdicht mit weißem Siegellack angekittet ein Glasrohr von 5 mm Durchmesser, das durch den mit einer weiten Bohrung versehenen Glashahn I abgeschlossen werden kann. Diesem Rohr ist eine Kapillare von 1 mm Durchmesser und 700 mm Länge gleichlaufend geschaltet und mit ihm zusammengeschmolzen. Die Kapillare wird durch den Hahn II abgeschlossen, der eine enge Bohrung hat. Das weitere Rohr hat dann noch eine Verlängerung, die durch den Hahn III verschlossen werden kann, und außerdem noch einen seitlichen Ansatz mit den Hähnen IV und V. Es verschließt III den Weg zur Luftpumpe, IV den Weg zur Atmosphäre und V den Weg zum Gasometer mit dem vorrätigen Gas. Die Hähne I bis V sind so angebracht, daß sie vom Beobachtungsort aus bequem betätigt werden können, ohne daß man die Beobachtung der wandernden Streifen zu unterbrechen braucht. Das Kapillarrohr dient beim Auspumpen bzw. beim Einlassen des Gases bei geschlossenem Hahn I als Widerstand, dessen Abmessungen aus Vorversuchen geeignet festgelegt sind. So wird erreicht, daß die Interferenzstreifen mit einer gleichförmigen, gut beobachtbaren Geschwindigkeit wandern. Durch den Hahn II kann die Wanderungsgeschwindigkeit noch in geringen Grenzen geändert werden. Sind die Interferenzstreifen beim Einlassen oder Auspumpen in dem einen oder anderen Sinne zum Stillstand gebracht, dann wird I noch geöffnet. Durch das weite Rohr stellt sich dann immer ein Druckausgleich her. Die wandernden Streifen werden dadurch gezählt, daß beim Durchgang eines Streifens durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes die Taste eines Morsetelegraphen niedergedrückt wird und der Schreibstift des Apparates auf dem durchlaufenden Papierstreifen einen Strich verzeichnet.

Der flüssige Stickstoff ist eingefüllt worden, während die Gaskammer leergepumpt war.

Die Bestimmung des Brechungsverhältnisses geht nach folgender Formel vor sich:

$$n - n_1 = \frac{s \cdot \lambda}{L} .$$

Es bedeutet L die Länge der Gaskammer, λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes, s die Zahl der durchgewanderten Streifen und n bzw. n_1 das Brechungsverhältnis vor bzw. nach der Änderung der Gasdichte. Hier ist im besonderen Falle $n_1 = 1$ für Vakuum, und es geht die Formel über in

$$n - 1 = \frac{s \cdot \lambda}{L} .$$

Die Versuche haben folgende Streifenverschiebungen ergeben:

Für $\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$: $298{,}4 \pm 0{,}3$ Streifen
(Mittelwert aus 5 Werten).

Für $\lambda = 435{,}8\ \mu\mu$: $379{,}4 \pm 0{,}2$ Streifen
(Mittelwert aus 3 Werten).

Für $\lambda = 643{,}9\ \mu\mu$: $251{,}5 \pm 0{,}25$ Streifen
(Mittelwert aus 2 Werten).

Mehr Messungen sind im Rot nicht ausgeführt worden, da die Kadmiumlampe entzwei ging.

Die Länge der Gaskammer ist auf folgende Weise bestimmt worden. Die Länge des Quarzzylinders wurde mit dem Kathetometer zu 149,92 mm gemessen, ehe er in das Glasgefäß eingebaut wurde. Der Zylinder erfährt durch die Abkühlung eine Längenänderung, deren Betrag unter der zu erreichenden Genauigkeit liegt. Der Zwischenraum zwischen der Oberfläche des Quarzzylinders und der Deckplatte der Gaskammer ist mit dem Kathetometer gemessen worden zu 0,59 mm, nur durch die Wandung der Gaskammer hindurch betrachtet; zu 0,56 mm durch das ganze Gefäß hindurch gemessen, ehe es ausgepumpt wurde, und zu 0,57 mm, nachdem es luftleer war. Bei der tiefen Temperatur ist die Entfernung zu 0,31 mm bestimmt worden. Diese Abstandsmessungen geschahen immer an acht einander gegenüber liegenden Stellen.

Es wurden gefunden bei

	752,32 mm Druck und 77,97°		
λ	643,9	546,1	435,8
n	1,001077 (9)	1,001084 (7)	1,001100 (7)

Den Verlauf der Dispersion des Stickstoffes zeigt die Fig. 4. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Brechungsverhältnisse aufgetragen (2 mm entsprechen einer Einheit der sechsten Stelle nach dem Komma).

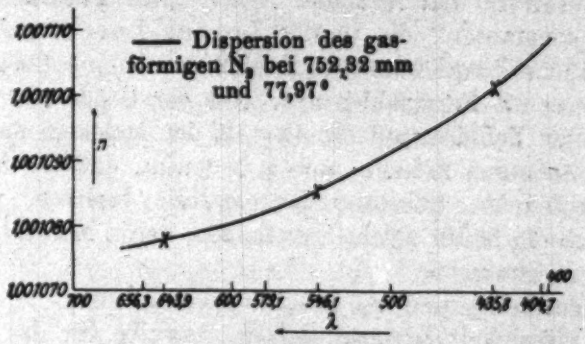


Fig. 4.

III. Wahres Brechungsverhältnis des flüssigen Stickstoffs.

Augustin hat in seiner Arbeit das Brechungsverhältnis des flüssigen Stickstoffs gegen gasförmigen Stickstoff bestimmt bei 745,12 mm Druck. Unter Benutzung der im ersten

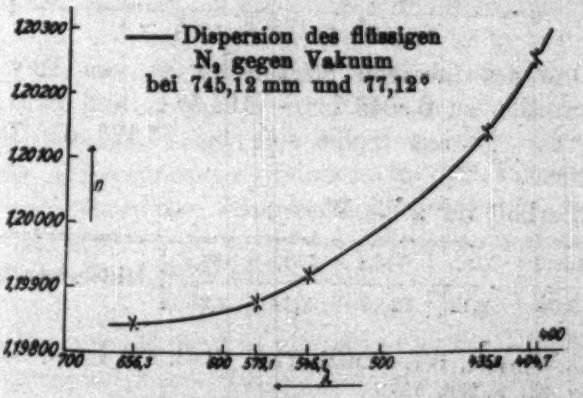


Fig. 5.

Teil der Arbeit ermittelten Dichte und des im zweiten Teil ermittelten Brechungsverhältnisses [illegible] unter Umrechnung dieser Werte auf den Zustand von 74[illegible] mm Druck und 77,12° erhält man für das wahre Brechu[illegible]hältnis n_F des flüssigen Stickstoffes folgendes:

λ	656,3	579,1	546,1	435,8	404,7	Druck 745,12 mm
n_F	1,19844	1,19876	1,19918	1,20142	1,20258	Temp. 77,12°

IV. Formzahl für die Stickstoffmolekel.

O. Wiener[1]) hat in seiner Arbeit „Zur Theorie der Refraktionskonstanten" die in der Lorenz-Lorentzschen Refraktionsformel vorkommende Zahl 2 durch eine Größe u ersetzt, die er die Formzahl nennt. Aus der Größe von u lassen sich gewisse Schlüsse auf die Gestalt der Molekeln der untersuchten Substanz ziehen. $u = 2$ bedeutet, daß die Molekeln der betreffenden Substanz Kugelgestalt besitzen, während $u > 2$ sich ergibt für solche Substanzen, deren Molekel von der Kugelform abweicht.

Bedeuten n_F und d_F Brechungsverhältnisse und Dichte für die Flüssigkeit bzw. n_G und d_G dasselbe für das Gas bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck, so lautet die Refraktionsformel nach Einführung der Formzahl u

$$\frac{n^2_F - 1}{n^2_F + u} \cdot \frac{1}{d_F} = \frac{n^2_G - 1}{n^2_G + u} \cdot \frac{1}{d_G} .$$

Daraus ergibt sich:

$$u = \frac{n^2_F \cdot d_F \cdot (n^2_G - 1) - n^2_G \cdot d_G (n^2_F - 1)}{d_G \cdot (n^2_F - 1) - d_F \cdot (n^2_G - 1)} .$$

Die Dichte des flüssigen Stickstoffes ist von Dewar[2]) bestimmt worden zu 0,8042 bei — 195,5° C. und zu 0,8792 bei — 210,5° C. Daraus ergibt sich bei 77,12° die Dichte zu $d_F = 0{,}8066$.

Man erhält für u die Werte:

λ	656,3	579,1	546,1	435,8	404,7	Mittelwert: 2,16 ± 0,04
u	2,06	2,12	2,13	2,24	2,26	

1) O. Wiener, Ber. d. Math.-Phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig. 62. S. 256. 1910.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 73. S. 251. 1904.

Der Zusammenhang zwischen den Werten von u und den Wellenlängen ist durch Fig. 6 dargestellt.

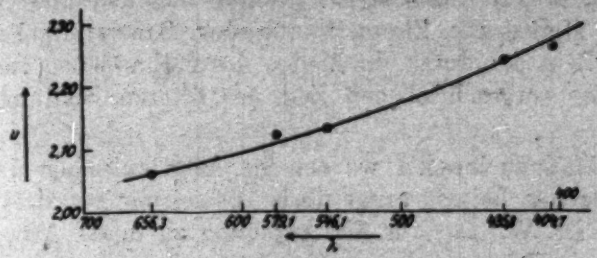


Fig. 6.

Führt man in die Lorenz-Lorentzsche Formel den Wert 2,16 ein und führt nochmals dieselben Rechnungen durch, so erhält man wieder die gleichen Werte n_σ.

$u = 2{,}16$ bedeutet, daß sich die Stickstoffmolekeln dielektrisch so verhalten, als ob ihre Gestalt nahezu kugelförmig wäre. Besonders bemerkenswert ist die Feststellung, daß die Stickstoffmolekel ihrem dielektrischen Verhalten nach für rotes Licht nahezu Kugelgetsalt besitzt, aber nach dem Violett zu von der Kugelform immer mehr abweicht. Es liegt der Gedanke nahe, dieses Verhalten in Zusammenhang zu bringen mit den Vorstellungen, die dem Bohrschen Atommodell zugrunde liegen. Darnach werden die Elektronen, welche für Absorption im kurzwelligen Gebiet in Frage kommen, größere Bahnen beschreiben als für die das langwellige. Nicht für jede Molekel würde dies einen Unterschied bedingen, z. B. nicht für Wasserstoffmolekel, bei der die Abmessungen in der Molekel für verschiedene Bahnen der Elektronen ähnlich bleiben. Für eine so verwickelte Molekel wie die Stickstoffmolekel wird das schwerlich der Fall sein. Jedenfalls spricht das experimentelle Ergebnis gegen die Annahme ähnlich bleibender Abmessungsverhältnisse in der Molekel bei wachsendem Durchmesser der Elektronenbahnen. Aus der dargestellten Betrachtung ist die Bedeutung der ermittelten Formzahl für den Molekelbau ersichtlich.

Die Hauptmessungen bei Bestimmung der Dichte und des Brechungsverhältnisses wurden in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Möbius gemacht, um zunächst in Anbetracht der wenigen

Messungen eine Prüfung zu haben. Die beiden Beobachter kamen unabhängig voneinander zu den gleichen Ergebnissen. Auch war es auf diese Weise leichter möglich, alle Nebenumstände (Luftdruck, Zimmertemperatur, Sauerstoffgehalt der Gase usw.) in der durch die Menge des vorhandenen flüssigen Stickstoffes vorgeschriebenen Zeit des öfteren bestimmen zu können.

Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gestattet, Hrn. Professor Dr. Wiener für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen. Ferner möchte ich danken Hrn. Professor Dr. Füchtbauer und nach dessen Weggang ganz besonders Hrn. Privatdozent Dr. Möbius, der durch seinen dauernden wertvollen Rat und seine liebenswürdige Unterstützung die Arbeit wesentlich gefördert hat. Auch Hr. Professor Dr. Lilienfeld hat mir seine großen Erfahrungen auf kältetechnischem Gebiet in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Leipzig, Physikalisches Institut, Dezember 1920.

(Eingegangen 8. Januar 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1921. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65

1. *Asymmetrie von Gasmolekeln. Ein Beitrag zur Bestimmung der molekularen Form;* von *Richard Gans.*[1])

§ 1.

Nachdem ich mit meinen Mitarbeitern[2]) die geometrische Form von ultramikroskopischen Teilchen mittels ihrer Absorptionskurve, sowie auch durch die Analyse des seitlich ausgestrahlten Lichts bestimmt hatte, ging ich dazu über, auch die „Form" von Gasmolekeln zu ermitteln.

Diese haben vor kolloidalen Teilchen den Vorteil, daß alle untereinander mit Sicherheit kongruent sind, und daß sie sämtlich zweifellos subultramikroskopisch sind, so daß die von mir entwickelte Theorie direkt auf sie anwendbar ist. Jedoch haben wir im theoretischen Teile zu diskutieren, was unter „Form" von Gasmolekeln zu verstehen ist.

Als ich meine diesbezüglichen Beobachtungen begann, lag nur die erste der beiden Arbeiten von Baron Strutt[3]) über den Tyndalleffekt in Gasen vor, und ich wiederholte zunächst seine Beobachtungen, besonders, da er nicht mit parallelem Licht gearbeitet hatte (vgl. die Figur seiner Versuchsanordnung) und offenbar noch falsches Licht bei seinen photographischen Aufnahmen vorhanden war (vgl. die Reflexe in seinen Photogrammen).

Maßgebend für die Wiederholung der Struttschen Versuche und für die endgültige Anordnung war eine Beobachtung bei Vorversuchen, daß um so länger belichtet werden mußte zur Erreichung genügender Plattenschwärzungen, je

1) Gekürzt durch W. Gerlach, vgl. Anmerkung am Schluß der Arbeit.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 37. S. 881. 1912; 47. S. 270. 1915; R. Gans u. R. Calatroni, Ann. d. Phys. 61. S. 465. 1920; R. Gans, Ann. d. Phys. 62. S. 331. 1920; T. Isnardi, Ann. d. Phys. 62. S. 579. 1920.

3) R. J. Strutt, Proc. of the Royal Soc. (A.). 94. S. 453. 1918; 95. S. 155. 1918.

mehr Sorgfalt auf Vermeidung „falschen Lichtes“ durch Einschalten von Blendensystemen gelegt wurde. Hierzu war eine wesentlich größere Apparatur erforderlich, welche auch zu Versuchen bei höheren Gasdrucken geeignet sein mußte, erstens, weil damit die Expositionszeit verkürzt wurde, zweitens, weil ich sehen wollte, ob die Intensitäten des sekundären Lichts, wie es die Theorie verlangt, dem Druck proportional sind, drittens, weil Beobachtungen an Gummiguttteilchen und die Theorie gezeigt hatten, daß der Depolarisationsgrad von der Konzentration abhängen kann, daß also auf die Teilchenform nur sicher geschlossen werden kann, wenn man den Depolarisationsgrad auf unendlich kleinen Druck extrapoliert.

Es sei jedoch gleich bemerkt, daß die numerischen Resultate Strutts von meinen nur wenig abweichen, was jedoch von vornherein durchaus nicht sicher war.

§ 2. Die endgültige Versuchsanordnung.

Diese ist aus der im richtigen Maßstabe wiedergegebenen Zeichnung zu erkennen (Fig. 1). Die von links kommenden Sonnenstrahlen wurden mittels eines Heliostaten[1]) auf den Kondensor C von 25 cm Brennweite geworfen und mittels der Linse L von 6 cm Brennweite wieder parallel gemacht. Sie traten dann in einen Glastrog mit Wasser (nicht gezeichnet) und darauf in das Kreuzrohr ein. Dies war aus Eisen von 8,2 cm lichtem Durchmesser und 60 cm Länge. Es war innen matt geschwärzt, bei A, B und E durch dicke plane Glasplatten geschlossen, die auch bei drei Atmosphären Überdruck nicht doppelbrechend wurden, während bei D ein zum Justieren des Strahlengangs abnehmbarer Eisendeckel aufgeschraubt war. Die Glasplatte bei B war innen durch Ruß geschwärzt, aber sie war durchsichtig genug, um zur Justierung des Strahlengangs zu dienen. Die Glasplatten waren mittels Lederdichtungen und aufschraubbaren Eisenkappen vollkommen luftdicht an die Rohrenden gedrückt, ähnlich wie beim Flüssigkeitsrohr eines Saccharimeters.

1) Ich hatte leider nur einen Handheliostaten, dessen Bedienung bei den langen Expositionszeiten äußerst lästig war. Nur durch Benutzung jeden sonnigen Tages von morgens 7 Uhr bis nachmittags zwei Uhr war es möglich, in verhältnismäßig kurzer Zeit die Versuche durchzuführen.

B_1 und B_2 sind Blenden von rechteckiger Öffnung, 12 mm breit und 5 mm hoch. B_3 ist eine kreisrunde Blende von 15 mm Durchmesser. Das zur Beobachtung dienende Gas wurde mittels Reduktionsventils einer Stahlflasche entnommen, ging durch ein fest verschraubtes und mit Lederringen gedichtetes Eisenrohr mit $CaCl_2$ und durch ein Eisenrohr, das dicht

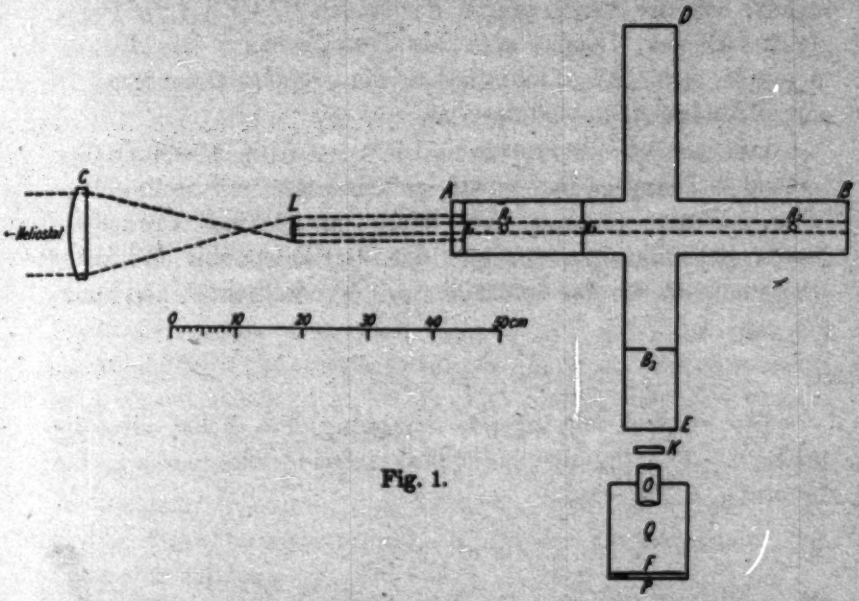


Fig. 1.

mit reiner Watte angefüllt war, trat schließlich durch den Rohrstutzen R_2 ins Kreuzrohr ein und konnte durch den Rohransatz R_1 bei geöffnetem Hahn entweichen. Bei R_1 war seitlich ein Manometer angebracht.

K ist ein achromatisierter doppelbrechender Kristall aus Kalkspat und Glas, der so justiert war, daß die beiden Schwingungsebenen genau horizontal bzw. vertikal waren. R ist die photographische Kamera, das Objektiv O ein Ernemann-Kinostigmat der Brennweite $f = 7{,}5$ cm und der Öffnung $a = f/2{,}5$. Vor der photographischen Platte P (Lumière, violette Etikette) befand sich das Absorptionsfilter F, welches, wie bei Strutt, aus einer geeignet geschwärzten photographischen Platte bestand. Auf der oberen Hälfte derselben war die Gelatine fortgekratzt, so daß die sehr schwachen horizontal schwingenden Strahlen (des depolarisierten Lichts) nur

das Glas zu passieren hatten, während die stärkeren vertikal schwingenden Strahlen auch die schwarze Silberschicht des Absorptionsfilters durchdringen mußten. Die photographische Platte P und das Filter F berührten sich mit ihren Gelatineschichten.

Die Meßmethode bestand darin, das Filter so auszusuchen, daß die Schwärzungen der beiden Bilder auf der Platte gleich ausfielen. Kennt man die Transparenz T des Filters, so ergibt sich damit unmittelbar der Depolarisationsgrad Δ, der folgendermaßen definiert ist.

Das seitlich ausgestrahlte Licht ist eine Mischung von vertikal schwingendem, linear polarisiertem mit natürlichem Licht. Würde man es also durch einen Nicol betrachten, dessen Schwingungsebene mit der Vertikalen den Winkel δ einschließt, so ist die Intensität des Tyndalllichtes als Funktion von δ

$$J = C_1 + C_2 \cos^2 \delta, \tag{1}$$

Die vertikal schwingende Strahlung ($\delta = 0$) hat also die Intensität $C_1 + C_2$, die horizontal schwingende ($\delta = \pi/2$) die Intensität C_1, so daß

$$\Delta = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \tag{2}$$

ist.

Sind die Schwärzungen der beiden Bilder gleich, so gilt

$$\Delta = T, \tag{3}$$

wenn T die Transparenz, d. h. den Bruchteil der einfallenden Strahlung bedeutet, der das Filter F durchdringt.

Für theoretische Erörterungen ist[1]) die Definition des Depolarisationsgrades

$$\theta = \frac{C_1}{C_2} \tag{4}$$

angemessener, weil sie zu bequemeren Formeln führt. Es gilt also nach (2) und (4) die einfache Beziehung

$$\theta = \frac{\Delta}{1 - \Delta}. \tag{5}$$

---

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 62. S. 331. 1920.

§ 3. **Messung der Filtertransparenz.**

Auch hier schloß ich mich im Prinzip dem Verfahren Strutts an. Eine Sammellinse wurde in zwei ungleiche Teile geschnitten; diese beiden Teile wurden etwas voneinander entfernt und als Objektiv eines photographischen Apparats benutzt. Durch die Trennung der beiden Linsenteile erhielt man auf der photographischen Platte von jedem Objekt zwei übereinander liegende Bilder. Vor jeden Linsenteil konnte man nun auswechselbare kreisförmige Diaphragmen stecken, welche die Intensitäten der Strahlen, die die beiden Bilder gaben, beliebig und durch die Blendenradien meßbar verändern ließen. Bedeckte man die photographische Platte mit einem Absorptionsfilter F und photographierte ein quadratisches, von hinten gleichmäßig beleuchtetes Fenster aus Mattglas, so konnte man so justieren, daß die Strahlen, welche durch den einen Linsenteil gingen, nur das *Glas* des Absorptionsfilters, während die durch den anderen Linsenteil gehenden Strahlen auch die schwarze Schicht des Absorptionsfilters zu durchlaufen hatten.

Gibt man den Blenden der beiden Linsenteile solche Durchmesser d_1 und d_2, daß die beiden Quadrate auf der Platte gleiche Schwärzung erhalten, so ist die Transparenz T des Absorptionsfilters

$$T = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2. \tag{6}$$

Eine geschwärzte photographische Platte ist ziemlich, aber nicht völlig neutral in der Farbe. Deshalb habe ich zwischen der Glühlampe und dem quadratischen Mattglasfenster noch ein blaues Glas (Wratten-Filter) eingeschaltet, weil das Tyndall-Licht, das von den Gasmolekeln abgebeugt wird, auch blau ist.

Übrigens ist eine geschwärzte photographische Platte ein ausgesprochen trübes Medium, dessen reduzierte Silberteilchen nicht das durchgehende Licht einfach schwächen wie eine echte Lösung, sondern dasselbe auch seitlich abbeugen. Daher bekommt man auch, wenn man die Absorption eines solchen Filters etwa mit einem Spektralphotometer mißt, viel größere Werte, als wenn man sich der von uns benutzten Methode bedient, bei der Filter und photographische Platte sich mit

BERLIN COLLEGE

ihren Schichten direkt berührten, da in dem letzteren Falle von den Silberpartikeln seitlich abgebeugtes Licht auf die dahinter liegende Platte mitwirkt, während im ersteren Falle nur senkrecht durchgehendes Licht zur Messung gelangt.

Es ist deshalb wichtig, zur Bestimmung der Depolarisation und zur Messung der Transparenz genau gleich wirkende Anordnungen zu benutzen, wie wir es getan haben.

Genaue Gleichheit der Schwärzungen der beiden Quadrate hervorzurufen, ist erstens zeitraubend, und zweitens ist sie mit bloßem Auge auch nicht mit gewünschter Exaktheit festzustellen. Deshalb photographierten wir auf dieselbe Platte das Quadrat mehrmals, erhielten also eine Reihe von Quadratpaaren, indem wir die große Blende des Linsenteils, dessen Strahlen durch die geschwärzte Schicht des Absorptionsfilters gingen, unverändert ließen, während wir von Aufnahme zu Aufnahme die andere kleinere Blende auswechselten. So erhielten wir die nebenstehende schematische Fig. 2, in der die Quadrate der unteren Reihe gleiche Schwärzungen hatten, die der oberen aber von links nach rechts zunehmende.

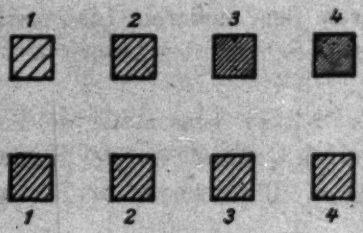


Fig. 2.

Der Abstand zweier übereinander liegender Quadratmitten war durch Justierung der Anordnung so gewählt, daß man die beiden Quadrate (Gelatineschicht dem Photometer zugekehrt) gleichzeitig vor die Spalte eines König-Martensschen Spektralphotometers bringen konnte, um ihre Schwärzungen zu vergleichen. Zwecks größerer Genauigkeit konnte man auch noch die Platte umdrehen, d. h. das Quadrat, das sich zuerst vor dem linken Photometerspalt befand, nachher vor den rechten bringen.

Graphische Interpolation in einem Diagramm, dessen Abszissen die Quadrate der Blendendurchmesser, dessen Ordinaten die Schwärzungsverhältnisse waren, ergaben den Blendendurchmesser, welcher genaue Gleichheit der Schwärzungen ergeben würde. Die Blendendurchmesser waren mittels eines Zeissschen Komparators ausgemessen.

Zwei Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

Absorptionsfilter Nr. F. Große Blende $d_2 = 20$ mm Durchmesser. Kleine Blenden nominell $d_1 = 7{,}0$; 7,5; 8,0 mm Durchmesser, genau 6,979; 7,438; 7,944 mm Durchmesser.

Es ergaben sich folgende Photometerablesungen:

Blende in mm	1. Stellung	2. Stellung
7,0	44,8°	41,4°
7,5	43,0	42,0
8,0	41,4	43,9

d. h. es war:

d_1^2	Schwärzungsverhältnis
48,71	1,127
55,34	1,035
63,10	0,9162

Aus Fig. 3 ergibt sich, daß für $d_1^2 = 57{,}4$ das Schwärzungsverhältnis gleich 1 ist. Also ist die Transparenz

$$T = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \frac{57{,}4}{400} = 0{,}143\,.$$

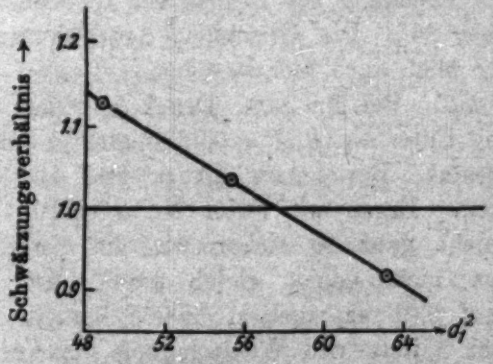


Fig. 3.

Absorptionsfilter Nr. D. Analoges gilt für Filter Nr. *D.* Die wahren Durchmesser der Blenden, die nominell 4,5; 5,0; 5,5 mm waren, sind $d_1 = 4{,}54$; 5,08; 5,50 mm.

Blende in mm	1. Stellung	2. Stellung	d_1^2	Schwärzungsverhältnis
4,5	43,4°	40,7°	20,62	1,100
5,0	42,5	41,9	25,75	1,021
5,5	41,2	42,8	30,28	0,9454

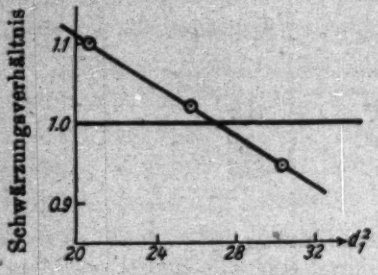


Fig. 4.

Graphische Interpolation (vgl. Fig. 4) ergibt Gleichheit der Schwärzungen für

$$d_1^2 = 26{,}6;$$

somit folgt

$$T = \frac{26{,}6}{400} = 0{,}0665.$$

§ 4. **Die Meßresultate.**

1. *Kohlensäure.* Zunächst Atmosphärendruck; Expositionszeit $3^1/_2$ Stunden; Gleichheit der beiden Bilder mit Absorptionsfilter Nr. *C* (Transparenz $T = 0{,}073$); Temperatur 25°.

Sodann Druck 2,7 Atm.: Expositionsdauer von 95 min (Gleichheit der Schwärzungen). Temperatur 24°.

2. *Sauerstoff.* Bei Atmosphärendruck und 20°. 25 Stunden exponiert. Gleichheit der Schwärzungen mit Filter Nr. *D* ($T = 0{,}0665$); Erhöhung des Drucks auf 2,6 Atm.: 8stündige Exposition bei 24°. Die Gleichheit der Schwärzungen der beiden Bilder blieb auch hier bestehen.

3. *Stickstoff.* Bei 2,6 Atm. Druck und 24° 14 Stunden exponiert; mit Filter Nr. *E* ($T = 0{,}0300$) gleiche Schwärzungen.

4. *Ammoniak.* Bei 1 Atm. Druck und 19° 48 Stunden Expositionszeit. Ergab mit Filter Nr. *G* 0,010. Dieses Resultat ist nicht ganz so sicher wie die vorigen, da die Schwärzungen nicht genau gleich waren, und ich durch Schätzung auf 0,01 extrapoliert habe. Auf die Herstellung eines anderen Filters und Wiederholung der Versuche habe ich wegen der sehr langen Expositionsdauer verzichtet.

5. *Stickoxydul.* Das Gas wurde nach Victor Meyer[1]) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Hydroxyl-

1) Victor Meyer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 157. S. 141.

amin hergestellt. Bei 1 Atm. Druck und 18° 80 Minuten Exposition. Es ergab sich $\Delta = 0{,}12$. Da mir nur eine geringe Menge salzsaures Hydroxylamin zur Verfügung stand, so ist es möglich, daß das Kreuzrohr bei den Versuchen ein wenig Luft als Verunreinigung enthielt, daß also die wahre Depolarisation etwas größer als 12% ist.

Über die Staubfreiheit der Gase kann gar kein Zweifel obwalten, denn, wie auch Strutt beobachtet hat, ist das Resultat immer wieder das gleiche, ob man durch ein langes oder kurzes Wattefilter filtriert, ob unter großem oder kleinem Druck. Ferner ist die Intensität der Tyndallstrahlung dem Druck des Gases, sowie bei verschiedenen Gasen dem Quadrate von $m^2 = 1$ (m Brechungsexponent für 1 Atm.) proportional, so daß für die Intensität des depolarisierten Lichts folgt:

$$J = C p (m^2 - 1)^2 \Delta, \tag{7}$$

wo C eine Konstante ist.

Das habe ich zwar nicht mit aller Genauigkeit festgestellt, wohl aber ergibt es sich aus der Schwarzschildschen Formel, nach der die Schwärzung von $J \cdot t^n$ abhängt, unter n eine für die Plattensorte charakteristische Konstante verstanden, die für die von uns benutzten extrem schnellen Lumièreplatten mit violetter Etikette den Wert $n = 0{,}843$ hat.[1]) Kennt man für zwei Gase p, m, Δ, so kann man die Expositionszeiten vorherberechnen, um auf beiden Platten gleiche Schwärzungen zu erhalten. Diese Tatsache habe ich des öfteren benutzt und bestätigt gefunden. Ich betone dies ganz besonders, da die Proportionalität mit $(m^2 - 1)^2$ unzweideutig beweist, daß der beobachtete Effekt wirklich das Tyndallphänomen ist.

§ 5. Die „Form" der Molekeln.

Um festzulegen, was subultramikroskopisch unter der Form eines Teilchens zu verstehen ist, haben wir im ersten Paragraphen unserer Untersuchung[2]) die elektromagnetischen Hauptachsen einer Partikel definiert. Jedoch gilt die damals

1) Vgl. R. Gans u. A. Pereyra Miguez, Ann. d. Phys. 52. S. 298. 1917.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 62. S. 331. 1920.

durchgeführte Betrachtung nicht allgemein, sondern nur für den Fall, daß die Matrix der linearen Vektorfunktion

$$\mathfrak{p} = (g)\,\mathfrak{E} \tag{8}$$

symmetrisch ist, unter $\mathfrak{p}$ das elektrische Moment verstanden, welches die erregende Kraft $\mathfrak{E}$ im Teilchen hervorruft. Dies ist aber in dem jetzt zu behandelnden Problem eines nicht absorbierenden Gases der Fall unter der Voraussetzung, daß seine Molekeln aus Elektronensystemen aufgebaut sind, die um Gleichgewichtslagen schwingen.[1])

Es ergab sich, daß es unter den angedeuteten Voraussetzungen drei sogen. elektromagnetische Hauptachsen ξ, η, ζ der Partikel und drei ihnen zugeordnete Koeffizienten g_1, g_2, g_3 gibt, so daß für die Komponenten des elektrischen Moments in Richtung dieser Achsen gilt:

$$\mathfrak{p}_\xi = g_1\,\mathfrak{E}_\xi; \quad \mathfrak{p}_\eta = g_2\,\mathfrak{E}_\eta; \quad \mathfrak{p}_\zeta = g_3\,\mathfrak{E}_\zeta. \tag{9}$$

Die subultramikroskopische Optik kann nur diese drei Koeffizienten bestimmen. Andererseits sind aber alle denkbaren Anordnungen von Elektronensystemen, die auf dieselben Werte g_1, g_2, g_3 führen, als subultramikroskopisch äquivalent zu betrachten. Die Bestimmung dieser asymmetrischen Bindungen ist somit gleichbedeutend mit der „Form"bestimmung des Teilchens.

Ist das einfallende parallele Licht natürlich, so ergab sich für den Depolarisationsgrad θ (a. a. O. Gl. (48) und (59))

$$\theta = 2\,\frac{\frac{(g-g')^2}{15} + \frac{BC}{3}(g^2 + 2g'^2)}{B\left\{1 - \frac{10}{9}C(g^2 + 2g'^2)\right\}}. \tag{10}$$

Wir schreiben θ, wo wir früher θ' gesetzt haben, da jetzt das einfallende Licht stets als natürlich vorausgesetzt wird, also nicht mehr zwischen einfallendem linear polarisiertem und natürlichem Lichte unterschieden zu werden braucht.

Bei der Ableitung der obigen Gleichung (10) hatten wir schon die Vereinfachung eingeführt, daß die Molekel eine

1) Für den allgemeinen Fall hat M. Born, Ber. d. D. Phys. Ges. 20. S. 16. 1918 in eleganter Weise das Problem der Lichtzerstreuung invariantentheoretisch auf drei quadratische Invarianten der g_{ik} zurückgeführt.

Symmetrieachse besitzt, daß also $g_1 = g$; $g_2 = g_3 = g'$ ist, und es war B eine Abkürzung (vgl. a. a. O. Gl. (33)) für

$$B = g'^2 + \frac{2}{3} g'(g - g') + \frac{2}{15}(g - g')^2; \tag{11}$$

$$C = \frac{4\pi N}{5 s^3 m_0^4} \tag{12}$$

(vgl. a. a. O. Gl. (18)). Hier ist N die Anzahl Teilchen in der Volumeinheit, m_0 der Brechungsindex des sie umgebenden Mediums (in unserem Falle der in den Äther eingebetteten Molekeln gilt also $m_0 = 1$), s der kleinste Abstand, bis auf den die Mittelpunkte zweier Molekeln sich nähern können.

Trotzdem wir die Annahme der Existenz einer Symmetrieachse der Molekel beibehalten wollen, die für viele Molekelmodelle auch sicher gilt, sollen doch die Beziehungen angegeben werden, welche anstatt (10) und (11) gelten, wenn g_1, g_2, g_3 alle verschiedene Werte haben, Gleichungen, die sich ganz analog wie in unserer früheren Arbeit ableiten lassen. Während nämlich (10) gleichbedeutend ist mit

$$\frac{\theta - \theta_0}{1 + \frac{1}{3}\theta} = 2C \frac{g'^2 + 2g'^2}{3},$$

wo

$$\theta_0 = \frac{2}{15} \frac{(g - g')^2}{B}$$

ist, lauten diese Gleichungen jetzt

$$\frac{\theta - \theta_0}{1 + \frac{1}{3}\theta} = 2C \frac{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}{3},$$

wo

$$\theta_0 = \frac{(g_1 - g_2)^2 + (g_2 - g_3)^2 + (g_3 - g_1)^2}{(g_1 + g_2)^2 + (g_2 + g_3)^2 + (g_3 + g_1)^2 + (g_1 g_2 + g_2 g_3 + g_3 g_1)} \tag{13}$$

ist. Ist $g_2 = g_3$, so gehen diese Formeln natürlich in die früheren über.

Nach (10) ist also der Depolarisationsgrad vom Druck abhängig, weil C demselben proportional ist. Da wir eine solche Abhängigkeit bei Gasen aber nicht beobachtet haben, so muß bis zu drei Atmosphären C unmerklich klein gewesen sein, d. h. es ist bis zu diesen Drucken noch keine gegenseitige Beeinflussung der Molekeln bezüglich der Depolarisation vorhanden.

Unsere Formel für θ geht also in die einfachere

$$\theta = \frac{2}{15}\frac{(g-g')^2}{g'^2+\frac{1}{7}g'(g-g')+\frac{2}{15}(g-g')^2} \tag{14}$$

über. Diese erlaubt es, aus einem gemessenen θ das Verhältnis g/g' zu berechnen, so daß unter Hinzuziehung des Brechungsexponenten m des Gases, der der Gleichung

$$m^2-1 = 4\pi N\frac{g+2g'}{3} \tag{15}$$

genügt, g und g' einzeln bestimmt werden können.

Wir können nun mittels (14) θ als Funktion von g/g' darstellen, was in der folgenden Tabelle und dem Diagramm der Fig. 5 geschehen ist.

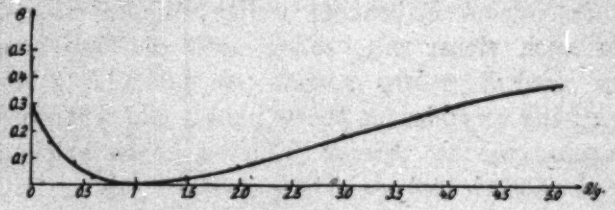


Fig. 5.

g/g'	θ	g/g'	θ
0,0	0,2857	2,0	0,0741
0,2	0,1546	3,0	0,1861
0,4	0,0741	4,0	0,2857
0,6	0,0283	5,0	0,3678
0,8	0,0061	10	0,6067
1,0	0,0000	20	0,7787
1,5	0,0244	∞	1,0000

Wir sehen, daß für $g/g' = 1$ (Kugelsymmetrie der Molekel) $\theta = 0$ ist, und daß θ für größere und kleinere Werte von g/g' (verlängerte und abgeplattete Molekelformen) positive Werte hat. Plancksche lineare Resonatoren ($g/g' = \infty$) erzeugen einen Depolarisationsgrad $\theta = 1$.

Einem gemessenen Werte von θ entsprechen somit im allgemeinen zwei Werte g/g', d. h. die Form ist nicht eindeutig durch die Depolarisation θ und den Brechungsexponenten m bestimmt, sondern in gewisser Weise abgeplattete

Formen $g/g' < 1$ und gestreckte Formen $g/g' > 1$ erzeugen dieselbe Depolarisation. Insofern ist also unsere Methode der „Form"bestimmung unvollständig und müßte durch Beobachtungen anderer Art ergänzt werden.

Es ist jedoch nicht uninteressant zu bemerken, daß trotz der Zweideutigkeit der Werte von g und g' der Wert $|g - g'|$, d. h. die absolute Asymetrie sich eindeutig ergibt.

Setzen wir nämlich:

$$\frac{g}{g'} - 1 = x, \tag{16}$$

so schreibt sich (14)

$$x^2 - \frac{5\theta}{1-\theta} x = \frac{15\theta}{2(1-\theta)}. \tag{17}$$

Setzen wir den bekannten Wert

$$\frac{3(m^2-1)}{4\pi N} = A,$$

so wird nach (15)

$$g = 2g' = A, \tag{18}$$

also mittels (16)

$$g' = \frac{A}{x+3}; \quad g = A\frac{x+1}{x+3}, \tag{19}$$

so daß

$$g - g' = \frac{Ax}{x+3} \tag{20}$$

folgt. Heißen die beiden Wurzeln von (17) x_1 und x_2, so ist also zu beweisen, daß

$$\frac{x_1}{x_1+3} = -\frac{x_2}{x_2+3}$$

oder

$$2x_1x_2 = -3(x_1+x_2) \tag{21}$$

ist. Das ergibt sich aber sofort aus den Koeffizienten von (17), denn

$$\frac{5\theta}{1-\theta} = x_1 + x_2; \quad \frac{15\theta}{2(1-\theta)} = -x_1x_2.$$

Aus unseren Messungen berechnet sich nach (16), (17) und (18) die folgende Tabelle.

Material	Δ	$\theta = \frac{\Delta}{1-\Delta}$	g/g' I	g/g' II	$(m-1)\cdot 10^4$	$g\cdot 10^{25}$ I	$g'\cdot 10^{25}$ I	$g\cdot 10^{25}$ II	$g'\cdot 10^{25}$ II	$\lvert g-g'\rvert\cdot$
CO_2	0,073	0,0787	2,04	0,385	4,53	39,58	19,40	12,66	32,86	20,2
O_2	0,0665	0,0712	1,974	0,409	2,74	23,55	11,93	8,05	19,68	11,6
N_2	0,0300	0,0309	1,575	0,584	3,01	22,96	14,56	11,76	20,16	8,40
NH_3	0,010	0,0101	1,303	0,748	3,83	26,15	20,06	18,03	24,12	6,09
N_2O	0,12	0,1363	2,551	0,237	5,14	49,86	19,54	9,42	39,76	30,3

Hier sind für m die Werte genommen, die Wellenlängen zwischen 450 und 500 $\mu\mu$ entsprechen[1]), denn eine gewisse Willkürlichkeit ist ja nicht ausgeschlossen, da wir mit weißem Licht gearbeitet haben; und zwar ist $m-1$ nach (15) berechnet worden, indem wir für die Loschmidtsche Zahl $N = 27{,}6\cdot 10^{18}$ gesetzt haben. Wie wir erwähnt haben, ergeben sich zwei Werte für g/g' und somit auch für g und g' selbst, die durch I und II unterschieden sind, jedoch nur einen für $|g-g'|$.

g und g' sind in absoluten elektrostatischen Einheiten gemessen, sie haben also die Dimension [cm^3].

In der folgenden Tabelle berechnen wir dieselben Größen nach den von Strutt gemessenen Depolarisationen.

Die eingeklammerten Zahlen sind unsicher, weil bei den betreffenden Stoffen die Messungen der Brechungsexponenten noch größere Schwankungen aufweisen.

Bei He ist die Bestimmung eindeutig, weil der zweite aus (14) bzw. (16) und (17) folgende Wert $g/g' = -0{,}86$ natürlich unmöglich ist.

Der exzeptionell große Wert von g/g' für He beweist[2]), daß die He-Molekel sich genähert wie ein *linearer* Resonator

$$\left(\frac{g}{g'} = \infty\right)$$

verhält. Da durch Absorptions- und Resonanzbeobachtungen schon von Paschen[3]) nachgewiesen worden ist, daß die ab-

1) Vgl. die Zusammenstellung von St. Loria, Die Lichtbrechung in Gasen. Braunschweig 1914.

2) R. J. Strutt, Proc. of the Royal Soc. (A.) 95. S. 168. 1918.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 45. S. 625. 1914.

terial	Δ	$\theta=\frac{\Delta}{1-\Delta}$	g/g' I	g/g' II	$(m-1)\cdot10^4$	$g\cdot10^{25}$ I	$g'\cdot10^{25}$ I	$g\cdot10^{25}$ II	$g'\cdot10^{25}$ II	$\lvert g-g'\rvert\cdot10^{25}$
. . . .	0,42	0,7241	15,48	—	0,350	5,363	0,346	—	—	5,02
. . . .	0,14	0,1628	2,788	0,184	5,14	51,78	18,58	7,52	40,71	33,2
. . . .	0,120	0,1363	2,551	0,237	14,8	143,6	56,3	27,1	114,5	87,3
n	0,120	0,1363	2,551	0,237	[8,6	83,4	32,7	15,8	66,5	50,7]
. . . .	0,080	0,0870	2,116	0,360	4,53	40,3	19,0	12,0	33,2	21,2
. . . .	0,060	0,0638	1,906	0,435	2,74	23,1	12,1	8,47	19,47	11,0
zol . . .	0,060	0,0638	1,906	0,435	[17,6	148,6	77,9	54,5	125,0	70,6]
lenstoff-chlorid	0,035	0,0363	1,633	0,554	—	—		—		—
. . . . .	0,032	0,0331	1,599	0,572	3,38	25,98	16,25	13,00	22,74	9,73
. . . . .	0,032	0,0331	1,599	0,572	2,85	21,91	13,70	10,97	19,17	8,20
. . . . .	0,030	0,0309	1,575	0,584	3,01	22,96	14,56	11,76	20,16	8,40
oroform	0,030	0,0309	1,575	0,584	14,6	111,3	70,6	57,1	97,7	40,6
ylen . .	0,030	0,0309	1,575	0,584	[7,40	56,4	35,8	28,9	49,5	20,6]
. . . . .	0,017	0,0173	1,410	0,678	1,40	10,01	7,10	6,13	9,04	2,91
er . . .	0,017	0,0173	1,410	0,678	15,2	108,7	77,1	66,6	98,2	31,6
tan . . .	0,012	0,0121	1,336	0,726	17,1	118,5	88,7	78,9	108,5	29,7

sorbierte Energie bei diesem Gase verlustlos wieder in Strahlung umgewandelt wird, so hat die He-Molekel in der Tat die Eigenschaften eines Planckschen linearen Oszillators.

§ 6. Die Asymmetrie der Molekel und der Kerreffekt.

Die Doppelbrechung eines Gases im elektrischen Felde kann durch die Orientierung der Molekeln infolge der elektrostatischen Kräfte gedeutet werden. Nachdem ich die diesbezüglichen Formeln entwickelt hatte, fand ich, daß Langevin[1]) bereits auf derselben Grundlage eine Theorie ausgearbeitet hat. Es sei mir gestattet, dieselbe wiederzugeben, da die Ableitung nur kurz ist, zumal die Endformel bei Langevin infolge eines Versehens fehlerhaft ist.

Bezeichnen ξ, η, ζ die elektromagnetischen Hauptachsen der Molekel, so ist die elektrische Energie eines Teilchens

$$(22)\quad u=-\tfrac{1}{2}(\mathfrak{p}_\xi\mathfrak{E}_\xi+\mathfrak{p}_\eta\mathfrak{E}_\eta+\mathfrak{p}_\zeta\mathfrak{E}_\zeta)=-\tfrac{1}{2}\{h\mathfrak{E}_\xi^2+h'(\mathfrak{E}_\eta^2+\mathfrak{E}_\zeta^2)\},$$

wenn $\mathfrak{p}_\xi=h\mathfrak{E}_\xi$ usw. das elektrische Moment ist, welches durch das elektrostatische Feld $\mathfrak{E}$ hervorgerufen wird. (Bei nicht

1) P. Langevin, Le Radium 7. S. 249. 1910.

stark komprimierten Gasen ist die Feldstärke gleich der erregenden Kraft.)

Seien x, y, z im Raume feste Richtungen, und habe die Molekel eine durch das Schema

(23)

	ξ	η	ζ
x	α_1	α_2	α_3
y	β_1	β_2	β_3
z	γ_1	γ_2	γ_3

gegebene Orientierung, so wird, wenn das gleichförmige Feld E die Richtung der z-Achse hat,

$$(24)\quad u = -\frac{E^2}{2}\left\{h\gamma_1^2 + h'(\gamma_2^2+\gamma_3^2)\right\} = -\frac{E^2}{2}\left\{h' + (h-h')\gamma_1^2\right\}.$$

Somit ist die Verteilungsfunktion

$$(25)\quad dZ = a\,e^{\frac{E^2}{2kT}(h-h')\gamma_1^2}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,d\psi,$$

unter ϑ, φ, ψ die Eulerschen Winkel verstanden.

Ist E hinreichend klein, was praktisch in den bisher beobachteten Fällen stets gilt, so ist

$$(26)\quad dZ = a(1 + K\gamma_1^2)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,d\psi,$$

wo zur Abkürzung

$$(27)\quad K = \frac{E^2}{2kT}(h-h')$$

gesetzt ist. a bestimmt sich dadurch, daß $\int dZ = N$ ist.

Für Lichtschwingungen, deren Feldstärke $\mathfrak{E}$ ist, gilt nun

$$(28)\quad \mathfrak{p}_\xi = g\mathfrak{E}_\xi;\quad \mathfrak{p}_\eta = g'\mathfrak{E}_\eta;\quad \mathfrak{p}_\zeta = g'\mathfrak{E}_\zeta.$$

g und g' sind im allgemeinen von h und h' verschieden, da infolge der Trägheit der Schwingungen g und g' von der Schwingungszahl abhängen. Nur bei Stoffen, für die die Maxwellsche Beziehung $\varepsilon = m^2$ gilt, wird $g = h$; $g' = h'$ sein.

Aus (28) folgt mittels (23) für Schwingungen in Richtung von x und z

$$(29)\quad \begin{cases} \mathfrak{p}_x = g\mathfrak{E}_\xi\alpha_1 + g'(\mathfrak{E}_\eta\alpha_2 + \mathfrak{E}_\zeta\alpha_3) = \\ \mathfrak{E}_x\{g\alpha_1^2 + g'(\alpha_2^2+\alpha_3^2)\} = \mathfrak{E}_x\{g' + (g-g')\alpha_1^2\} \\ \mathfrak{p}_z = g\mathfrak{E}_\xi\gamma_1 + g'(\mathfrak{E}_\eta\gamma_2 + \mathfrak{E}_\zeta\gamma_3) = \\ \mathfrak{E}_z\{g\gamma_1^2 + g'(\gamma_2^2+\gamma_3^2)\} = \mathfrak{E}_z\{g' + (g-g')\gamma_1^2\}. \end{cases}$$

Bilden wir die Mittelwerte

$$\mathfrak{p}_x = \frac{\int \mathfrak{p}_x \, dZ}{\int dZ} \quad \text{und} \quad \mathfrak{p}_z = \frac{\int \mathfrak{p}_z \, dZ}{\int dZ},$$

so folgt:

$$(30) \quad \begin{cases} \mathfrak{p}_x = \mathfrak{E}_x \left\{ \frac{g + 2g'}{3} - \frac{2}{45}(g - g')K \right\}, \\ \mathfrak{p}_z = \mathfrak{E}_z \left\{ \frac{g + 2g'}{2} + \frac{4}{45}(g - g')K \right\}, \end{cases}$$

denn

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\gamma_1^2} = \tfrac{1}{3}; \quad \overline{\alpha_1^2 \gamma_1^2} = \tfrac{1}{15}; \quad \overline{\gamma_1^4} = \tfrac{1}{5}.$$

Nun ist aber

$$(31) \qquad 4\pi N \mathfrak{p}_x = (m_1^2 - 1)\mathfrak{E}_x; \quad 4\pi N \mathfrak{p}_z = (m_2^2 - 1)\mathfrak{E}_z,$$

wenn m_1 bzw. m_2 die Brechungsexponenten für elektrische Schwingungen $\perp$ bzw. $\parallel$ dem elektrostatischen Felde E bedeuten; also ergibt sich

$$m_2^2 - m_1^2 = 4\pi \cdot N \tfrac{2}{15}(g - g')K,$$

d. h. mit hinreichender Näherung ($m_1 + m_2 = 2$) unter Benutzung von (27)

$$(32) \qquad m_2 - m_1 = \frac{2\pi N(h - h')(g - g')}{15\,kT} E^2.$$

Hieraus berechnet sich die Kerrkonstante (λ_0 Wellenlänge im Vakuum)

$$(33) \qquad B = \frac{m_2 - m_1}{\lambda_0 E^2} = \frac{2\pi N(h - h')(g - g')}{15\,\lambda_0 kT}.$$

Ist N_0 die Avogadrosche Zahl, also $kN_0 = R$ die universelle Gaskonstante, so wird

$$N = N_0 \frac{d}{M},$$

wo d das spez. Gewicht, M das Molekulargewicht des Gases bedeutet. So ergibt sich

$$(34) \quad \begin{cases} B = \frac{2\pi N_0^2 d}{15\,\lambda_0 M RT}(h - h')(g - g') = \\ \frac{2\pi N_0^2 d_0}{15\,M R\,273} \cdot \frac{p}{p_0(1 + \alpha t)^2} \cdot \frac{(h - h')(g - g')}{\lambda_0} \end{cases}$$

Hier ist d_0 das reduzierte spez. Gewicht (für $t = 0$ und $p = p_0$).

Nach Langevin wird die rechte Seite von (34) dreimal so groß, jedoch fehlt irrtümlicherweise in seinen Formeln (38) auf den linken Seiten ein Faktor 3.

Ich erwähne das besonders, da die Langevinsche Formel bereits in die Literatur übergegangen ist, so in die Arbeit von Himstedt[1]) und die von Bergholm[2]), sowie in das Referat von Szivessy[3]), der die Formel überdies falsch abgeschrieben hat, jedoch ist der irrtümliche Zahlenfaktor in den beiden ersten erwähnten Abhandlungen von keinem Einfluß, da Himstedt nur das Verhältnis der absoluten Doppelbrechungen, Bergholm den Temperaturkoeffizienten mit der Langevinschen Formel vergleicht. Diese lautet in seiner Schreibweise richtig

$$B = \frac{(x-1)(x+2)(n^2-1)(n^2+2)}{120\,\pi R T c \lambda n}\delta\delta_0.$$

Nach dieser kleinen Abschweifung kehren wir zu unserer Formel (34) zurück. Der erste Faktor rechts

$$\frac{2\pi N_0^2 d_0}{15 M R 273}$$

ist eine universelle Konstante, da nach dem Avogadroschen Gesetz M/d_0 vom Stoff unabhängig ist. Der zweite Faktor

$$\frac{p}{p_0(1+\alpha t)^2}$$

gibt die Temperatur- und Druckkorrektion, der dritte

$$\frac{(h-h')(g-g')}{\lambda_0}$$

hängt nur von der Wellenlänge ab.

Mit

$$R = 8{,}31\cdot 10^7;\quad N_0 = 6{,}175\cdot 10^{23};\quad \frac{M}{d_0} = 2{,}244\cdot 10^4$$

ergibt sich

$$B = 3{,}137\cdot 10^{32}\,\frac{p}{p_0(1+\alpha t)^2}\,\frac{(h-h')(g-g')}{\lambda_0}. \tag{35}$$

Will man $g-g'$ aus dieser Formel berechnen, so muß man $h-h'$ ausdrücken, d. h. man muß die Wellenlängen-

1) F. Himstedt, Ann. d. Phys. 48. S. 1061. 1915.
2) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 51. S. 414. 1916.
3) G. Szivessy, Jahrbuch d. Radioaktivität 16. S. 414. 1920.

abhängigkeit der Bindungen in den Richtungen der Hauptachsen kennen. Ich stelle dieses Problem noch zurück, bis ich die nötige Literatur habe, um die Dispersionstheorien von Debye und Sommerfeld auf der Grundlage des Bohrschen Modells studieren zu können. Bei Kohlensäure jedoch, die annähernd dem Maxwellschen Gesetze $m^2 = \varepsilon$ folgt, können wir die Rechnung durchführen.

Nach Rohmann[1]) ist für CO_2 $\varepsilon - 1 = 9{,}89 \cdot 10^{-4}$, während $m^2 - 1 = 9{,}06 \cdot 10^{-4}$ für $\lambda = 500\ \mu\mu$ ist (vgl. Loria a. a. O. S. 69). Es ist also

$$\frac{g + 2g'}{h + 2h'} = \frac{9{,}06}{9{,}89} = 0{,}916$$

ein von 1 wenig verschiedener Korrektionsfaktor. Wir werden also einen verhältnismäßig geringen Fehler begehen, wenn wir etwas willkürlich

$$\frac{g}{h} = \frac{g'}{h'} = 0{,}916$$

annehmen, zumal nur die der Eins noch nähere Quadratwurzel aus 0,916, d. h. 0,957 in Betracht kommt.

Tun wir das, so wird aus (35)

$$(36) \qquad |g - g'| = 5{,}647 \cdot 10^{-17} \sqrt{\frac{B \lambda_0 p_0}{p}\, 0{,}916}\,(1 + \alpha t).$$

Nun ist nach Leiser[2]) $B = 0{,}015\, B_0 \cdot 10^{-2}$ für $p = 1766$ mm Hg und Zimmertemperatur, also etwa 18°, nach Hansen[3]) $B = 0{,}007 \cdot B_0 \cdot 10^{-2}$ für $p = 760$ mm Hg, wo B_0 die Kerrkonstante von flüssigem CS_2 bedeutet.

Das Mittel aus den Werten von Leiser und Hansen ist

$$B \frac{p_0}{p} = 0{,}0067 \cdot B_0 \cdot 10^{-2}.$$

Nun hat nach Lyon[4]) B_0 für $\lambda = 500\ \mu\mu$ den Wert $B_0 = 4{,}06 \cdot 10^{-7}$. Somit ergibt sich nach (36)

$$|g - g'| = 21{,}2 \cdot 10^{-25},$$

---

1) H. Rohmann, Ann. d. Phys. 34. S. 1001. 1911.

2) R. Leiser, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. S. 903. 1911.

3) Die Hansensche Arbeit ist mir unzugänglich. Ich entnehme den Zahlenwert einer Tabelle bei Szivessy (a. a. O. S. 263).

4) N. Lyon Ann. d. Phys. 46. S. 753. 1915.

während sich aus meinen Depolarisationsmessungen

$$|g - g'| = 20{,}2 \cdot 10^{-25},$$

aus denen Strutts

$$|g - g'| = 21{,}2 \cdot 10^{-25}$$

ergeben hatte. Die Übereinstimmung kann garnicht besser erwartet werden.

Es ist bemerkenswert, daß sowohl das Kerrphänomen als auch die Depolarisation der seitlichen Strahlung den absoluten Wert von $g - g'$ trotz der Zweideutigkeit von g und g' eindeutig ergeben.

§ 7. Die Molekelform nach der Clausius-Mossottischen Theorie.

Es sei uns gestattet, einen kurzen Abstecher in das allerdings etwas unmoderne Gebiet der Clausius-Mossottischen Theorie zu machen, die den Molekeln vollkommene Leitfähigkeit und eine bestimmte Form zuschreibt. Wegen der Asymmetrie dürfen wir natürlich keine Kugelform voraussetzen, wie Clausius das getan hat, sondern müssen die Molekeln als Rotationsellipsoide ansehen. Wir sind uns dabei bewußt, daß wir hiermit eine der wirklichen Struktur äquivalente Form im Sinne der Subultramikroskopie erhalten.

Unter dieser Voraussetzung gilt[1])

$$g = \frac{a b^2}{\gamma}; \quad g' = \frac{a b^2}{\gamma'}. \tag{37}$$

Hier ist a die Halbachse der Meridianellipse, welche mit der Figurenachse des Rotationsellipsoids zusammenfällt, b die andere Halbachse. Der Brechungsexponent des Ellipsoids ist, vollkommener Leitfähigkeit entsprechend, als ∞ angenommen. γ und γ' sind nicht voneinander unabhängig, sondern es gilt

$$\gamma + 2\gamma' = 3; \tag{38}$$

diese Größen hängen vom Achsenverhältnis a/b ab, und zwar ist für verlängerte Rotationsellipsoide $(g > g')$

$$\gamma = 3\frac{1 - e^2}{e^3}\left(\frac{1}{2e}\log\frac{1+e}{1-e} - 1\right); \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \tag{39}$$

und für abgeplattete $(g < g')$

$$\gamma = \frac{3}{e^3}\left(1 - \frac{\sqrt{1-e^2}}{e}\arcsin e\right); \quad e^2 = 1 - \frac{a^2}{b^2}. \tag{40}$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 62. S. 331. 1920; Formeln (11) bis (15).

Die Werte von b/a bzw. a/b als Funktionen von γ finden sich in Tab. 8 meiner soeben zitierten Arbeit und sind in Fig. 6 graphisch dargestellt.

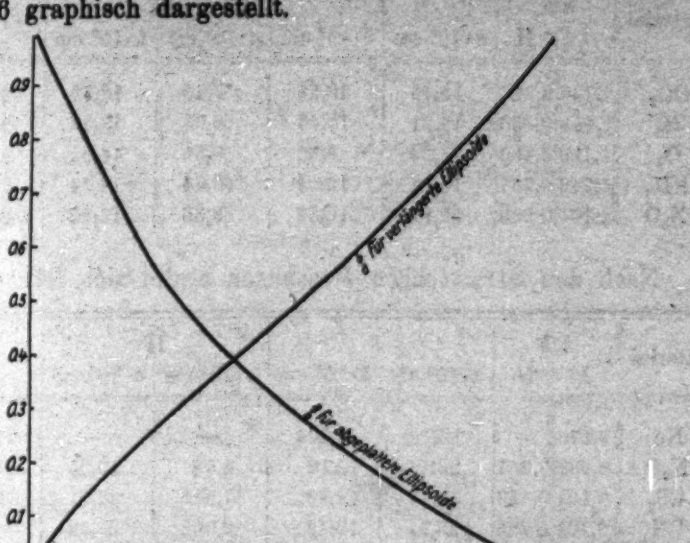


Fig. 6.

Aus (37) folgt unter Berücksichtigung von (38)

$$\frac{g}{g'} = \frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{3-\gamma}{2\gamma},$$

also:

(41) $$\gamma = \frac{3}{2\frac{g}{g'}+1}.$$

Aus (41) berechnet sich γ, indem man g/g' den Tabellen des § 5 entnimmt. Dann ergibt sich a/b aus Fig. 6 und schließlich a gemäß (37) aus

(42) $$a^3 = g\gamma\frac{a^2}{b^2}.$$

Auf diese Weise sind die folgenden Tabellen berechnet worden. Es ergeben sich für jeden Stoff (mit Ausnahme des eindeutig bestimmten He) zwei durch I und II unterschiedene Formen. Dagegen ist der „mittlere Durchmesser“

(43) $$\sigma = 2\frac{a+2b}{3}$$

eindeutig bestimmt.

Nach meinen Messungen folgt:

Material	a/b		I		II		$\sigma \cdot 10^9$ cm
	I	II	$a \cdot 10^9$ cm	$b \cdot 10^9$ cm	$a \cdot 10^9$ cm	$b \cdot 10^9$ cm	
CO_2	1,776	0,437	19,46	10,96	7,43	16,99	27,6
N_2	1,453	0,630	15,21	10,46	8,65	13,73	24,1
O_2	1,730	0,460	16,23	9,38	6,55	14,24	23,3
NH_3	1,246	0,767	15,00	12,04	10,84	14,14	26,1
N_2O	2,101	0,283	22,12	10,53	5,36	18,92	28,8

Nach den Struttschen Messungen ergibt sich ferner:

Material	a/b		I		II		$\sigma \cdot 10^9$ cm
	I	II	$a \cdot 10^9$ cm	$b \cdot 10^9$ cm	$a \cdot 10^9$ cm	$b \cdot 10^9$ cm	
He	9,175	—	16,18	1,764	—	—	18,14
N_2O	2,288	0,231	22,78	10,18	4,45	19,25	28,70
CS_2	2,101	0,283	31,47	14,98	7,615	26,91	40,95
CN	[2,101	0,283	26,25	12,49	6,362	22,48	34,18]
CO_2	1,825	0,409	19,74	10,81	7,047	17,23	27,62
O_2	1,684	0,485	15,98	9,49	6,837	14,10	23,34
C_6H_6	[1,684	0,485	29,73	17,66	12,72	26,22	43,40]
CO	1,471	0,622	15,90	10,81	8,896	14,30	25,00
Ar	1,471	0,622	15,02	10,21	8,408	13,52	23,63
N_2	1,453	0,630	15,21	10,46	8,65	13,73	24,1
$CHCl_3$	1 453	0,630	25,71	17,69	14,64	23,24	40,74
C_2H_4	[1,453	0,630	20,49	14,10	11,67	18,52	32,46]
H_2	1,331	0,706	11,17	8,39	7,30	10,34	18,64
$C_4H_{10}O$	1,331	0,706	24,74	18,58	16,17	22,90	41,29
C_5H_{12}	1,271	0,746	25,00	19,68	17,51	23,47	42,94

Die eingeklammerten Zahlen sind wegen der ungenau bekannten Brechungsexponenten unsicher.

Die so ermittelten molekularen Dimensionen stimmen mit den aus der kinetischen Gastheorie berechneten gut überein, wie man aus den Tabellen von Landolt-Börnstein ersehen kann.

Es dürfte nicht uninteressant sein, einige Meridianschnitte von Gasmolekeln im Sinne der Clausius-Mossottischen Theorie wiederzugeben (Fig. 7). Die Ellipsen sind nicht genau konstruiert, wohl aber ihre Achsen, und zwar im beigegebenen

Maßstabe. Die Figurenachse ist in die Zeichnungen eingetragen worden.

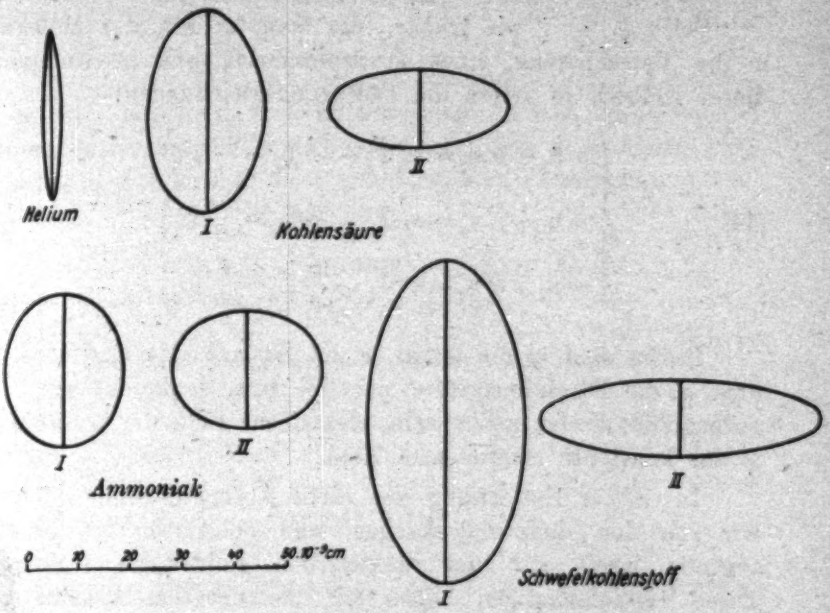


Fig. 7.

§ 8. Die Teilchenform und die magnetische Drehung der Polarisationsebene.

Während die Depolarisation des Tyndall-Lichts und das Kerrphänomen bei Gasen sich nur durch die Asymmetrie der Molekeln erklären lassen, ergibt sich auch bei isotroper Bindung der schwingungsfähigen Teilchen eine magnetische Drehung der Polarisationsebene.

Es ist nun von Interesse zu untersuchen, inwieweit die aus unseren Depolarisationsversuchen abgeleiteten Konstanten g und g' auch den Faradayeffekt quantitativ erklären können. Dabei haben wir die Nebenabsicht, zu sehen, ob dieser letztere nicht die Zweideutigkeit unserer Resultate auflösen und uns, zusammen mit den früheren Ergebnissen, zu eindeutiger Struktur führen würde. Theoretisch muß das allerdings so sein, praktisch jedoch ist die Genauigkeit der bisherigen Messungen nicht groß genug, um das entscheidende Wort sprechen zu lassen. Wohl aber bietet die Verdetsche Kon-

stante der Gase eine befriedigende Bestätigung unserer Beobachtungen.

Seien ξ, η, ζ wie früher, die Hauptachsen der Molekel, u die Verschiebung eines Dispersionselektrons in Richtung dieser Achsen, so gelten die Bewegungsgleichungen:

$$(44)\quad \begin{cases} m\ddot{u}_\xi + a u_\xi = e\left(\mathfrak{E}_\xi + \frac{\dot{u}_\eta}{c}\mathfrak{H}_\zeta - \frac{\dot{u}_\zeta}{c}\mathfrak{H}_\eta\right) \\ m\ddot{u}_\eta + a' u_\eta = e\left(\mathfrak{E}_\eta + \frac{\dot{u}_\zeta}{c}\mathfrak{H}_\xi - \frac{\dot{u}_\xi}{c}\mathfrak{H}_\zeta\right) \\ m\ddot{u}_\zeta + a' u_\zeta = e\left(\mathfrak{E}_\zeta + \frac{\dot{u}_\xi}{c}\mathfrak{H}_\eta - \frac{\dot{u}_\eta}{c}\mathfrak{H}_\xi\right). \end{cases}$$

Hierin sind m die Masse, e die Ladung des Elektrons, a bzw. a' die Direktionskräfte parallel bzw. senkrecht zur Figurenachse, $\mathfrak{E}$ das periodische elektrische Feld der Lichtwelle, $\mathfrak{H}$ das konstante magnetische Feld.

In weiter Entfernung von einer Absorptionslinie können wir von der Dämpfung absehen, und bei Gasen ist die erregende Kraft mit der elektrischen Feldstärke identisch. Diese Vereinfachungen haben wir bei unserem Ansatze bereits benutzt.

Sind die Feldstärken der Lichtwelle und somit auch die Elektronenverschiebungen dem Faktor $e^{i\omega t}$ proportional, so gehen die Gleichungen (44) über in

$$(45)\quad \begin{cases} (a - m\omega^2) u_\xi = e\left[\mathfrak{E}_\xi + \frac{i\omega}{c}(u_\eta \mathfrak{H}_\zeta - u_\zeta \mathfrak{H}_\eta)\right] \\ (a' - m\omega^2) u_\eta = e\left[\mathfrak{E}_\eta + \frac{i\omega}{c}(u_\zeta \mathfrak{H}_\xi - u_\xi \mathfrak{H}_\zeta)\right] \\ (a' - m\omega^2) u_\zeta = e\left[\mathfrak{E}_\zeta + \frac{i\omega}{c}(u_\xi \mathfrak{H}_\eta - u_\eta \mathfrak{H}_\xi)\right] \end{cases}$$

Wir multiplizieren diese Gleichungen mit den geeigneten Faktoren des Schemas (23) und addieren, wobei wir annehmen, daß das Magnetfeld H die Richtung der z-Achse hat; es folgt:

$$(46)\quad \begin{cases} b' u_x + (b - b')\alpha_1(\alpha_1 u_x + \beta_1 u_y + \gamma_1 u_z) = e\left(\mathfrak{E}_x + \frac{i\omega H}{c} u_y\right) \\ b' u_y + (b - b')\beta_1(\alpha_1 u_x + \beta_1 u_y + \gamma_1 u_z) = e\left(\mathfrak{E}_y - \frac{i\omega H}{c} u_x\right) \\ b' u_z + (b - b')\gamma_1(\alpha_1 u_x + \beta_1 u_y + \gamma_1 u_z) = e\,\mathfrak{E}_z, \end{cases}$$

wo

$$a - m\omega^2 = b; \quad a' - m\omega^2 = b' \tag{47}$$

gesetzt ist.

Mitteln wir über alle gleich wahrscheinlichen Orientierungen der Molekeln, nehmen wir ferner an, daß die Molekel v Dispersionselektronen und die Volumeinheit N Molekeln enthalte, so ergibt sich unter Einführung der Polarisation

$$\mathfrak{P} = Nve\mathfrak{u}, \tag{48}$$

$$\begin{cases} k\mathfrak{P}_x = Nve^2(\mathfrak{E}_x + ih\mathfrak{P}_y) \\ k\mathfrak{P}_y = Nve^2(\mathfrak{E}_y - ih\mathfrak{P}_x) \end{cases} \tag{49}$$

unter k und h die folgenden Abkürzungen verstanden:

$$k = \frac{b + 2b'}{3}; \quad h = \frac{\omega H}{cNve}. \tag{50}$$

Da aber

$$\mathfrak{P} = \frac{m^2 - 1}{4\pi}\mathfrak{E} \tag{51}$$

ist, wo m den Brechungsexponenten bedeutet, so folgt aus (49)

$$\begin{cases} \left(k - \frac{4\pi Nve^2}{m^2 - 1}\right)\mathfrak{P}_x = iNve^2h\mathfrak{P}_y \\ \left(k - \frac{4\pi Nve^2}{m^2 - 1}\right)\mathfrak{P}_y = -iNve^2h\mathfrak{P}_x \end{cases} \tag{52}$$

Daraus schließt man in bekannter Weise $\mathfrak{P}_x = \pm i\mathfrak{P}_y$, d. h. die Möglichkeit zweier zirkular polarisierter Wellen entgegengesetzten Drehungssinnes mit den Brechungsexponenten m_+ bzw. m_-, und es ergibt sich unter Vernachlässigung von h^2 genähert (d. h. $m_+ + m_- = 2$)

$$m_+ - m_- = \frac{4\pi N^2 v^2 e^4 h}{k^3}. \tag{53}$$

Bezeichnet V die Verdetkonstante, so daß also

$$VH = \frac{\omega}{2c}(m_+ - m_-), \tag{54}$$

so gilt nach (53) mit Benutzung von (50) und unter Einführung der Wellenlänge λ_0 im Vakuum

$$V = \frac{8\pi^2 Nve^2}{\lambda_0^2 k^3}. \tag{55}$$

Wir brauchen nur noch die Beziehung zwischen k und unseren Koeffizienten $g\,g'$ anzuschreiben, um die Meßresultate der Verdetkonstanten mit denen der Depolarisation vergleichen zu können.

Nach (45) ist ohne Magnetfeld

$$u_\xi = \frac{e}{b}\mathfrak{E}_\xi; \quad u_\eta = \frac{e}{b'}\mathfrak{E}_\eta; \quad u_\zeta = \frac{e}{b'}\mathfrak{E}_\varphi,$$

somit die Komponenten des elektrischen Moments einer Molekel

$$(56) \quad \begin{cases} \mathfrak{p}_\xi = e\,v\,u_\xi = \dfrac{e^2 v}{b}\mathfrak{E}_\xi; \quad \mathfrak{p}_\eta = e\,v\,u_\eta = \dfrac{e^2 v}{b'}\mathfrak{E}_\eta; \\ \mathfrak{p}_\zeta = e\,v\,u_\zeta = \dfrac{e^2 v}{b'}\mathfrak{E}_\zeta. \end{cases}$$

Vergleicht man diese Formeln mit (28), so ergibt sich

$$(57) \quad g = \frac{e^2 v}{b}; \quad g' = \frac{e^2 v}{b'},$$

so daß nach (50)

$$(58) \quad k = \frac{b + 2b'}{3} = \frac{e^2 v}{3}\left(\frac{1}{g} + \frac{2}{g'}\right)$$

wird. Führt man diesen Wert in (55) ein, so erhält man schließlich

$$(59) \quad \frac{1}{g} + \frac{2}{g'} = \sqrt{\frac{72\pi^2 N_0 d}{M e}}\,\frac{1}{\sqrt{\lambda_0^2 v V}}.$$

Hier ist

$$N = \frac{N_0 d}{M}$$

die Anzahl Molekeln in ccm ($N_0 = 6{,}175 \cdot 10^{23}$ Avogadrosche Zahl;

$$\frac{M}{d} = 2{,}244 \cdot 10^4 = \frac{\text{Molekulargew.}}{\text{Dichte}};$$

$e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ die Elementarladung in elektrostatischen Einheiten. Die erste Quadratwurzel auf der Rechten ist eine universelle Konstante, so daß

$$(60) \quad \Gamma = \frac{1}{g} + \frac{2}{g'} = \frac{1{,}145 \cdot 10^{16}}{\lambda_0 \sqrt{v V}}$$

wird.

Gas	$V \cdot 10^9$	ν	$\Gamma \cdot 10^{-24}$		
			magn. Drehung	Drehpolarisation I	II
H_2	2,258	2	3,41	3,81	3,84
O_2	2,095	4	2,50	2,10	2,26
N_2	2,299	6	1,95	1,81	1,84
CO_2	3,493	8	1,37	1,28	1,40

In der Tabelle gibt die erste Kolumne das Gas, die zweite die Verdetkonstante V gemäß den Beobachtungen von Siertsema, zitiert nach Voigt.[1]) Wir haben dabei die Drehwinkel auf Bogenmaß für das Feld 1 umgerechnet und auf den Druck einer gewöhnlichen Atmosphäre reduziert, während Voigt sie für die ersten drei Stoffe in kg-Atmosphären angibt. Die Zahlen beziehen sich auf die Wellenlänge $\lambda_0 = 500\,\mu\mu = 5 \cdot 10^{-5}$ cm. Die dritte Kolumne gibt die Valenzen ν, d. h. die Anzahl Dispersionselektronen in der Molekel nach Sommerfeld[2]) für H_2; O_2; N_2 und nach Drude[3]) für CO_2. Die vierte Spalte gibt die Werte $\Gamma \cdot 10^{-24}$ nach Formel (60), die fünfte und sechste die entsprechenden Zahlen nach den g und g'-Werten, die sich in der Tabelle des § 5 finden.

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend, jedoch sind die Zahlen der vorletzten und letzten Spalte zu wenig verschieden, als daß die magnetische Drehung zwischen den beiden möglichen Formen entscheiden könnte.

Anmerkung: Die Paragraphen 1—4 vorstehender Abhandlung wurden auf Wunsch von Hrn. W. Wien soweit als möglich gekürzt, da die Arbeit für den in der Regel zur Verfügung stehenden Raum zu umfangreich war. So mußten die Beschreibung der Vorversuche sowie — leider — vieler experimentelle Einzelheiten ganz gestrichen werden. Die Kürzung konnte, um das Erscheinen der Arbeit nicht zu sehr hinauszuschieben, Hrn. Gans nicht mehr zur Genehmigung vorgelegt werden. Walther Gerlach.

1) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908, S. 25; vgl. auch die Tabellen von Landolt-Börnstein.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 53. S. 497. 1917.
3) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. S. 714. 1904.

(Eingegangen 11. Januar 1921.)

2. *Magnetisierung durch Rotation. Eine Kritik*[1]; *von Richard Gans.*

In zwei Untersuchungen hat Hr. Barnett[2]) eine Magnetisierung ferromagnetischer Zylinder beschrieben, die durch Rotation dieser um ihre Achse hervorgerufen war.

Die Theorie dieses Phänomens ist folgende:

Unter der Annahme, daß ein Elementarmagnet ein starrer, aus Elektronen zusammengesetzter Rotationskörper ist, der um seine Figurenachse mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{G}$ rotiert, müssen wir ihm einen Drehimpuls

$$\mathfrak{J} = \sum m r^2 \mathfrak{G} \tag{1}$$

zuschreiben, wenn m die Masse eines Elektrons, r seinen Abstand von der Figurenachse bedeutet.

Das magnetische Moment des Magnetons ist

$$\mathfrak{m} = \sum \frac{e r^2}{2} \mathfrak{G}, \tag{2}$$

unter e die elektrische Ladung des Elektrons verstanden, so daß sich

$$\mathfrak{J} = \frac{2m}{e} \mathfrak{m} \tag{3}$$

ergibt.

Der Drehimpuls und das magnetische Moment sind also zwei parallele Vektoren von entgegengesetztem Sinne, da e negatives Vorzeichen hat.

Die Grundgleichung des Kreisels ist

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = \mathfrak{C}, \tag{4}$$

wo $\mathfrak{C}$ das Drehmoment der äußeren Kräfte ist und d/dt die Differentiation nach der Zeit in einem im Raume festen Bezugssystem bedeutet.

---

1) R. Gans, Contribución al estudio de las ciencias, Univ. Nacional de La Plata 2. S. 137. 1917.

2) S. J. Barnett, Phys. Review (2) 6. S. 239. 1915; 10. S. 7. 1917.

Rotiert der ferromagnetische Körper, welcher die Magnetonen enthält, mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{g}$ um eine Achse, so ist es zweckmäßig, ein in dem Körper festes Bezugssystem einzuführen und eine Differentiation nach der Zeit in diesem System durch d'/dt zu bezeichnen.

Dann gilt die Beziehung

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = \frac{d'\mathfrak{J}}{dt} + [\mathfrak{g}, \mathfrak{J}], \tag{5}$$

so daß (4) lautet

$$\frac{d'\mathfrak{J}}{dt} = \mathfrak{C} - [\mathfrak{g}, \mathfrak{J}]. \tag{6}$$

Man kann also die Bewegung der Magnetonen bezüglich des Körpers, der sie enthält, beschreiben, indem man seine Rotation vernachlässigt und zu dem Drehmomente $\mathfrak{C}$ der äußeren Kräfte das sogenannte Coriolissche Drehmoment $-[\mathfrak{g}, \mathfrak{J}]$ hinzufügt.

In unserem Falle existieren keine äußeren Kräfte ($\mathfrak{C} = 0$). Führt man rechts das magnetische Moment $\mathfrak{m}$ mittels (3) ein, so erhält man

$$\frac{d'\mathfrak{J}}{dt} = -\left[\frac{2m}{e}\mathfrak{g}, \mathfrak{m}\right]. \tag{7}$$

Nun wissen wir, daß eine magnetische Kraft $\mathfrak{H}'$ am Orte des Magnetons, die in die Richtung der Rotationsachse des Körpers fällt, ein Drehmoment $-[\mathfrak{H}', \mathfrak{m}]$ hervorruft. Vergleichen wir dasselbe mit dem durch die Rotation des Körpers erzeugten Drehmoment, welches rechts in der Gleichung (7) steht, so erkennen wir, daß die magnetische Kraft

$$\mathfrak{H}' = \frac{2m}{e}\mathfrak{g} \tag{8}$$

in ihrer Wirkung der Rotation des Körpers mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{g}$ äquivalent ist, d. h. dieselbe Magnetisierung erzeugt.

Barnett erzeugt nun in dem ferromagnetischen Zylinder mittels einer ihm koaxialen Spule ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$, welches dieselbe Magnetisierung hervorruft wie eine Rotation des Zylinders mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{g}$, und berechnet die spezifische Ladung des Elektrons nach der Formel

$$\mathfrak{H} = \frac{2m}{e}\mathfrak{g}, \tag{9}$$

d. h. er nimmt an, daß das von der Spule hervorgerufene Magnetfeld gleich der magnetischen Kraft am Orte der Magnetonen ist.

Das scheint mir nun nicht richtig zu sein. Nach Weiss besteht nämlich zwischen der Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der magnetischen Kraft $\mathfrak{H}'$ am Orte eines Magnetons (der sogenannten erregenden Kraft) die Beziehung

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H} + N\mathfrak{M}, \tag{10}$$

wo $\mathfrak{M}$ die Magnetisierung, N eine für das Material charakteristische Konstante ist. $N\mathfrak{M}$ heißt nach Weiss das Molekularfeld, ich habe vorgezogen, diesen Vektor das Strukturfeld zu nennen[1]) und den Begriff Molekularfeld für etwas anderes zu reservieren.

In den Versuchen von Barnett war die Magnetisierung immer äußerst klein, so daß man

$$\mathfrak{M} = \varkappa \mathfrak{H} \tag{11}$$

setzen kann, unter $\varkappa$ die Anfangssuszeptibilität verstanden. Setzt man diesen Wert in (10) ein, so erhält man

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}(1 + \varkappa N), \tag{12}$$

so daß aus (8) die richtige Gleichung

$$\mathfrak{H}(1 + \varkappa N) = \frac{2m}{e} g \tag{13}$$

und nicht die von Barnett benutzte (9) folgt.

Weiss hat experimentell den Wert von N bestimmt, einerseits indem er die spezifische Wärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur maß[2]), andererseits indem er die Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes beobachtete[3]), und fand für Eisen $N = 3372$, für Nickel $N = 13090$.

Nimmt man aus den Messungen Barnetts den Wert der Permeabilität $\mu = 4\pi\varkappa = 61{,}8$ (d. h. $\varkappa = 4{,}84$), so ergibt sich für Stahl

$$1 + \varkappa N = 16310$$

und für Nickel mit dem jedenfalls angenähert gültigen Wert der Suszeptibilität $\varkappa = 0{,}8$

$$1 + \varkappa N = 10500.$$

---

1) R. Gans, Gött. Nachr. 1910. S. 261; 1911. S. 22.

2) P. Weiss u. P. Beck, Journ. de physique (4) 7. S. 249. 1908.

3) P. Weiss u. G. Foex, Arch. des sc. phys. et nat. (4) 31. S. 4; 89. 1911.

Barnett findet auf Grund seiner Formel (9) Werte für e/m, die von derselben Größenordnung sind wie die, welche für Kathoden- und β-Strahlen gelten, während wir nach Formel (13) 16310 resp. 10500 mal kleinere erhalten.

Es ist nicht möglich, den Grund für die große Abweichung zwischen Theorie und Experiment anzugeben, da der Effekt nach unserer Meinung an den Grenzen der Beobachtbarkeit lag, doch ist es jedenfalls von Interesse, durch Wiederholung der Versuche festzustellen, ob das Weisssche Strukturfeld hier nicht zur Geltung kommt oder die geladenen Teilchen keine Elektronen sind, was allerdings den Einstein und de Haasschen Ergebnissen[1]) widersprechen würde, oder ob nur ein unglückseliger Zufall Hrn. Barnett den erwarteten Wert für die spezifische Ladung in die Hände gespielt hat.

La Plata, 27. Oktober 1917,
Instituto de Física.

---

1) A. Einstein u. W. J. de Haas, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 17. S. 152. 1915; W. J. de Haas, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 18. S. 423. 1916.

(Eingegangen 11. Januar 1921.)

3. *Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten;* *von C. Bergholm.*

(2. Mitteilung.)

In der vorhergehenden Untersuchung[1]) fand ich, daß innerhalb eines beschränkten Temperaturbereiches der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff, Metaxylol und Brombenzol mit dem übereinstimmt, der nach Langevins Theorie[2]) berechnet wird. Für Metaxylol war jedoch das Verhältnis zwischen der Kerrkonstante bei 50° C und der Konstante bei 20° C etwa 2 Proz. kleiner als nach der genannten Theorie. Um gemeingültige Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, mehrere Flüssigkeiten zu untersuchen und die Messungen über beträchtliche Temperaturbereiche auszudehnen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich zehn verschiedene Flüssigkeiten untersucht: Toluol, Metaxylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthyläther, Äthylenbromid, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid. Quantitative Ergebnisse werden nur für die sieben ersten dieser Flüssigkeiten mitgeteilt.

Die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und den nach Langevin oder Born[3]) berechneten Werten ist für alle Flüssigkeiten nur eine Approximative. Die Unterschiede von Langevins Formel sind doch für die verschiedenen Flüssigkeiten sehr gleichartig.

Die vorliegende Untersuchung war schon im Sommer 1920 zu Ende geführt. Einige der experimentell gefundenen Resultate sind vorher in R. Lundblads Abhandlung: „Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien"[4]) erschienen.

1) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 51. S. 414. 1916.
2) P. Langevin, Le Radium. 7. S. 249. 1910.
3) M. Born, Ann. d. Phys. 55. S. 177. 1918.
4) R. Lundblad, Diss. Upsala. 1920.

Im Laufe des Jahres sind zwei Untersuchungen über den gleichen Gegenstand publiziert worden.

G. Szivessy[1]) hat die Temperaturabhängigkeit der Dispersion des elektrooptischen Kerreffekts für Nitrobenzol zwischen 6° und 24° C untersucht. Er findet, daß der Temperaturkoeffizient mit dem übereinstimmt, der aus der molekularen Orientierungstheorie berechnet wird.

Lyon und Wolfram[2]) haben sehr interessante Messungen bei niedrigen Temperaturen für Toluol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff angestellt. Ihre Resultate ergänzen die in dieser Arbeit publizierten. Für Schwefelkohlenstoff und Toluol stimmen unsere Werte überein. Beim Äther ist der Unterschied zwischen den beobachteten Werten sehr groß.

Versuchsanordnung.

Die optische Apparatur war dieselbe wie bei der vorhergehenden Untersuchung. Die elektrische Instrumentierung war jedoch eine ganz andere als vorher. Zum Aufladen des Meßkondensators wurde ein transformierter Wechselstrom von 500 Perioden verwendet, den eine Hochfrequenzmaschine lieferte. Ein Pol des Transformators wurde mit der inneren Belegung des Meßkondensators verbunden; der andere Pol und die äußere Belegung des Kondensators waren geerdet. Die Spannung zwischen den Belegungen des Meßkondensators wurde mittels statischer Voltmeter (Hartmann und Braun) gemessen. Um die Spannung während einer Messungsreihe konstant zu halten, war in der Primärleitung des Transformators ein Schieberwiderstand eingeschaltet. Große Veränderungen der Spannung wurden erhalten durch Variieren der Stromstärke im Feldmagnete des Hochfrequenzgenerators.

Die Konstruktion des Meßkondensators geht aus Fig. 1 hervor. Ein Messingkasten A (200 mm lang, 11 mm breit und 35 mm hoch) war in einem großen Messingkasten B (Kubikinhalt = 6 Liter) eingelötet. In den kurzen Seiten des Kastens A waren zwei kleine Löcher, über welchen kleine Glaszylinder aufgekittet waren. Die Enden dieser Zylinder wurden durch Deckgläser T verschlossen. Als Kitte wurde

1) G. Szivessy, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 30. 1920.
2) N. Lyon und F. Wolfram, Ann. d. Phys. 68. S. 739. 1920.

Gelatine in Essigsäure verwendet. In dem Messingkasten A war eine Messingscheibe S eingeklemmt. Die Scheibe wurde durch drei in rechtem Winkel geschliffene Flintglasstückchen G und gerade gegenüber diesen durch drei Glaszylinder C vom Kasten isoliert. In die Scheibe S waren drei kleine kreisförmige Vertiefungen gebohrt, in welchen Stahlfedern eingelegt wurden. Die Glaszylinder, die in die Vertiefungen

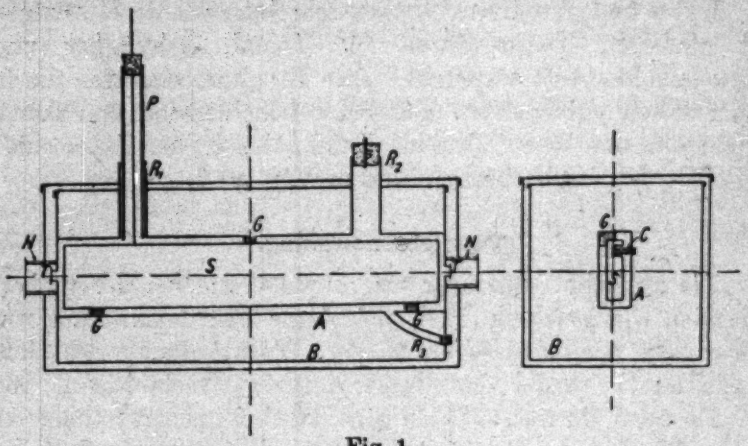


Fig. 1.

paßten, wurden mittels Schrauben, die durch die Langseite des Kastens A gingen, gegen die Federn gepreßt. Der Abstand zwischen den Seiten von S und A war mithin durch die Dicke der Glasstückchen G bestimmt.

Infolge der Temperaturvariation verändert sich der Plattenabstand und die Länge der Scheibe S. Diese Veränderungen wirken auf die Meßgenauigkeit nicht ein. Die Phasendifferenz Δ ist nämlich dem Quadrat des Abstandes a der Kondensatorplatten indirekt und dem vom Strahl im Felde zurückgelegten Wege l direkt proportional. Man kann demgemäß schreiben:

$$\Delta = \text{konst.}\frac{l}{a^2} = \text{konst.}\frac{l_0(1+\alpha t)}{a_0^2(1+\beta t)^2} = \text{konst.}\frac{l_0}{a_0^2}[1+(\alpha-2\beta)t]$$

$$= \text{konst.}\frac{l_0}{a_0^2},$$

weil $\alpha = 2\beta$ ist.

In der oberen Seite des Kastens A waren zwei Röhren R_1 und R_2 eingelötet. Durch R_1, in welchem ein Porzellanrohr P (15 cm lang) eingelassen war, wurde der mit S verschraubte

Zuleitungsdraht für die Hochspannung eingeführt. Die Flüssigkeit, die untersucht werden soll, wird durch R_2 eingegossen. Zum Ablassen der Flüssigkeit dient das Rohr R_3, das im Kasten B eingelötet ist. Das freie Ende des Rohres R_3 wurde mittels einer Schraube mit Bleifassung gedichtet.

Der ganze Apparat befand sich in einem mit Asbestpappe und Filz bekleidetem Zinkkasten. Um den Wasserbeschlag auf der Außenseite der Deckgläser T zu verhindern, wurde Glaszylinder N über diese angesteckt. Die Glaszylinder, welche am Ende mit Platten verschlossen waren und in die man etwas P_2O_5 gebracht hatte, wurden gegen Filzscheiben am Kasten A gedrückt.

Für die meisten untersuchten Flüssigkeiten ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht bekannt. Sie muß also bestimmt werden. Die Messungen wurden nach Nernsts Methode durchgeführt. Als Stromquelle wurde der genannte Hochfrequenzgenerator verwendet.

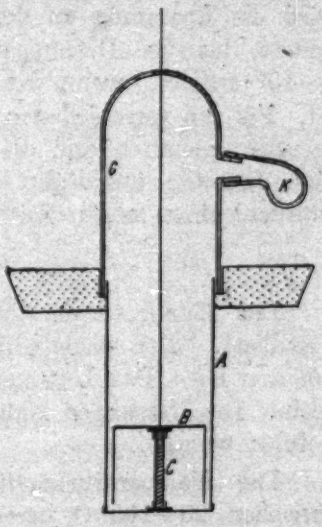


Fig. 2.

Die Konstruktion des Versuchskondensators ergibt sich aus Fig. 2. In einem Metallgefäß A (70 mm hoch, 25 mm im Durchmesser) befindet sich ein kleineres Gefäß B (20 mm hoch, 21 mm im Durchmesser). Die beiden Gefäße sind durch einen Flintglasstab C voneinander isoliert. Die äußere Belegung A des Versuchskondensators war immer geerdet und von einem Temperaturbad umgeben, in welchem eine Metalldrahtspirale eingelassen war, die zur elektrischen Heizung benutzt werden konnte. Weder der Heizstrom noch der Rührer wirkt auf die Kapazität des Versuchskondensators ein.

Behufs Beobachtung bei niedrigen Temperaturen wurde der Kondensator in eine Kältemischung gebracht. Um Wasserbeschlag auf den Metallteilen zu verhindern, wurde ein Glas-

rohr G über diese gesteckt. Am Glasrohr war ein mit P_2O_5 gefülltes Glaskügelchen K eingeschliffen.

Messungen.

Die in den Tabellen eingehenden Bezeichnungen haben folgende Bedeutung:

T = die absolute Temperatur = t^0 C + 273°.
ε = die Dielektrizitätskonstante bei t^0.
n = der Brechungsindex bei t^0.
δ = die Dichte bei t^0.
B_t = die Kerrkonstante bei t^0.

$$R = \frac{B_t n \cdot T}{B_{20^0}(\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \cdot \delta}.$$

Alle untersuchten Flüssigkeiten waren von Kahlbaum in Berlin bezogen. Der Gang einer Meßreihe war folgender: Die Nullstellung des Kompensators wird abgelesen. Dann wird die Spannung an den Meßkondensator gelegt und verändert, bis der Drehungswinkel des Kompensators bis zu 8—10° aufgeht, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 20° C ist. Für die verschiedenen Temperaturen wurde die Spannung konstant gehalten und die Phasendifferenz gemessen. Bevor eine Messung ausgeführt wurde, hielt ich die Temperatur während einer langen Zeit konstant.

Toluol.

Das Toluol wurde über geschmolzenem Natriumkarbonat destilliert. Der Siedepunkt war sehr konstant 110,2° C bei 755 mm Hg. Das Leitungsvermögen des Toluols ist unerhört klein. Die Messungen können daher mit großer Präzision ausgeführt werden.

Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante zwischen 20—100° C berechnet sich nach Tangl[1]) aus der Formel

$$\varepsilon = 2{,}430\,(1 - 0{,}3_3977 \cdot t + 0{,}0_6468\, t^2).$$

Für die Dielektrizitätskonstante bei niedrigen Temperaturen standen die Werte von Abegg[2]) zur Verfügung. Sein Wert $\varepsilon = 2{,}51$ bei $-$ 83° C ist sehr unwahrscheinlich. Die zweite

1) K. Tangl, Ann. d. Phys. 10. S. 748. 1903.
2) R. Abegg, Ann. d. Phys. 60. S. 56. 1897.

Spalte der Tab. 1 enthält die von mir bei 0° und — 20° C gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstante. Daher wurde für 20° C nach Tangl $\varepsilon = 2{,}385$ angenommen.

Die Dichte des Toluols in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur berechnet sich nach Longuinine[1]) aus der Formel (zwischen 0° und 100° C)

$$0{,}884 = \delta\,(1 + 0{,}001022\,t + 0{,}0_5 1779 \cdot t^2).$$

Bei — 20° C ist nach Timmermann[2])

$$\delta_{-20^\circ} = 0{,}903.$$

Nach Perkin[3]) nimmt der Ausdruck $\frac{n-1}{\delta}$ mit 0,008 ab bei einer Temperaturänderung von 100° C. Der Brechungsindex bei 20° C ist $n = 1{,}491$. Die so berechneten Werte sind in Tab. 1 eingeführt.

Tabelle 1.

(Toluol.)

t° C	ε	n	δ	$\frac{B_{t^\circ}}{B_{\infty^\circ}}$	R	$\frac{B_{t^\circ} \cdot T}{B_{\infty^\circ}(\varepsilon+2)^2}$
−20	2,49	1,515	0,903	1,22	1,397	15,35
0	2,436	1,503	0,884	1,108	1,438	15,37
20	2,385	1,491	0,866	1,000	1,471	15,24
41,5	2,330	1,478	0,845	0,908	1,522	15,31
60,5	2,285	1,467	0,828	0,840	1,568	15,23
100	2,200	1,445	0,791	0,724	1,674	15,28

Die Beobachtungen ergeben, daß der Ausdruck R mit steigender Temperatur zunimmt. Der Unterschied zwischen den Werten für 100° C und — 20° C beträgt mehr als 22 Proz. Nach Langevins Theorie ist die Größe R von der Temperatur unabhängig; nach Born muß R mit fallender Temperatur ansteigen.

Der Ausdruck in der siebenten Spalte ist beinahe konstant.

---

1) W. Longuinine, Ann. chim. Phys. **11**. S. 453. 1867.

2) J. Timmermann, Proc. R. Dub. Soc. **13**. S. 326. 1912.

3) W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **61**. S. 286. 1892; **69**. S. 1026. 1896.

Metaxylol.

Der Siedepunkt war 139,4° C bei 762 mm Hg.

Für Temperaturen über 20° C berechnet sich die Dielektrizitätskonstante nach Tangl aus der Formel

$$\varepsilon = 2{,}418\,(1 - 0{,}0_3796 \cdot t - 0{,}0_6 1074 \cdot t^2).$$

Die zweite Spalte der Tab. 2 enthält die von mir bei 0° und − 20° C gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstante.

Die Dichte des Metaxylols in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist von Wiebe[1]) zwischen 0° und 100° bestimmt worden; hiernach ist

$$0{,}882 = \delta\,(1 + 0{,}0_3964 \cdot t + 0{,}0_5 1025 \cdot t + 0{,}0_8 3275 \cdot t^3).$$

Der Brechungsindex bei 20° C ist 1,499. Für die anderen Temperaturen wurde er wie für Toluol berechnet.

Tabelle 2.

(Metaxylol.)

t^0 C	ε	n	δ	$\frac{B_t^\cdot}{B_\infty^\circ}$	R	$\frac{B_t^\circ \cdot T}{B_\infty^\circ(\varepsilon+2)^2}$
− 20	2,47	1,519	0,897	1,21	1,40	15,3
0	2,420	1,509	0,882	1,103	1,431	15,4
20	2,379	1,499	0,866	1,000	1,467	15,3
100	2,219	1,456	0,795	0,723	1,638	15,2

Alles, was von Toluol gesagt ist, gilt auch für Metaxylol.

Schwefelkohlenstoff.

Die Dielektrizitätskonstante wurde für die in der Tab. 3 angegebenen Temperaturen bestimmt, daher wurde angenommen, daß die Dielektrizitätskonstante bei 20° nach Tangl den Wert $\varepsilon = 2{,}626$ hat.

Die Werte n des Brechungsindex wurden für die bei den Messungen verwendete Wellenlänge $\lambda = 558\,\mu\mu$ aus den Werten interpoliert, die in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein angegeben sind.

---

1) H. F. Wiebe, Diss. Tübingen 1894. (Vgl. Timmermann, a. a. O.)

Die Dichte δ berechnet sich nach Pierre[1]) aus der Formel

$$1{,}292 = \delta\,(1 + 0{,}001140\,t + 0{,}0_5187\,t^2 + 0{,}0_7 1912\,t^3).$$

Tabelle 8.

(Schwefelkohlenstoff.)

t^0 C	ε	n	δ	$\frac{B_\varrho}{B_\infty}$	R	$\frac{B_\varrho \cdot T}{B_\infty(\varepsilon+2)^2}$
−20	2,74	1,668	1,322	1,25	0,779	14,1
0	2,676	1,651	1,292	1,115	0,790	13,9
20	2,626	1,635	1,263	1,000	0,802	13,7
41,5	2,573	1,616	1,230	0,904	0,835	13,6

Obgleich die Messungen sich nur über ein Temperaturbereich von 61,5° erstrecken, ist der Gang in den Werten R ganz deutlich.

Der Ausdruck $\frac{B_\varrho \cdot T}{B_\infty(\varepsilon+2)^2}$ nimmt mit steigender Temperatur ein wenig ab.

Chlor- und Brombenzol.

Das Chlor- und Brombenzol wurden auf folgende Weise gereinigt. Die Flüssigkeiten wurden mit Wasser durchschüttelt, vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt des Chlorbenzols liegt bei 131,2° C und der des Brombenzols bei 156° C.

Die zweite Spalte der Tabellen 4 und 5 enthält die experimentell gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstanten.

Die Dichten der Flüssigkeiten sind zwischen 0° und 100° C von Young[2]) bestimmt worden. Bei − 20 C fand Timmermann (a. a. O.) für Chlorbenzol $\delta = 1{,}149$ und für Brombenzol $\delta = 1{,}548$.

Für die hier in Frage kommenden Temperaturen wurde die Brechungsexponente nach Perkin (a. a. O.) berechnet.

---

1) Pierre, Ann. d. Phys. 76. S. 458. 1849.
2) S. Young, Dublin Proc. 12. S. 374. 1910.

Tabelle 4.

(Chlorbenzol.)

t^0 C	ε	n	δ	$\frac{B_t^0}{B_\infty^0}$	R	$\frac{B_t^0 \cdot T}{B_\infty^0(\varepsilon+2)^2}$
−20	6,93	1,546	1,149	1,43	0,317	4,56
0	6,42	1,535	1,128	1,192	0,328	4,59
20	5,94	1,524	1,106	1,000	0,341	4,62
100	4,70	1,472	1,019	0,552	0,382	4,58

Tabelle 5.

(Brombenzol.)

t^0 C	ε	n	δ	$\frac{B_t^0}{B_\infty^0}$	R	$\frac{B_t^0 \cdot T}{B_\infty^0(\varepsilon+2)^2}$
− 20	6,40	1,582	1,548	1,44	0,258	5,15
0	5,90	1,571	1,522	1,178	0,268	5,16
20	5,53	1,560	1,495	1,000	0,274	5,17
100	4,56	1,516	1,386	0,593	0,304	5,14

Die Größe R wächst mit steigender Temperatur für beide Flüssigkeiten. Der Gang beträgt im untersuchten Intervall etwa 16 Proz.

Chloroform.

Der Chloroform wurde auf dieselbe Weise wie Chlorbenzol gereinigt. Der Siedepunkt war 61,1° C. Das Leitungsvermögen war jedoch bedeutend größer als für die vorher untersuchten Flüssigkeiten. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind durch mehr als 800 verschiedene Observationen erhalten.

Für Temperaturen über 20° C berechnet sich die Dielektrizitätskonstante nach Tangl aus der Formel

$$\varepsilon = 5{,}265\,(1 - 0{,}00410 \cdot t + 0{,}0_4151 \cdot t^2 - 0{,}0_7833\,t^3).$$

Die zweite Spalte der Tab. 6 enthält die experimentell gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstante bei 0° und − 20° C.

Die Dichte des Chloroforms ist von Pierre und Timmermann (a. a. O.) bestimmt worden.

Tabelle 6.
(Chloroform.)

t^0 C	ε	n	δ	$\frac{B_t}{B_{\infty}}$	R
−20	5,71	1,468	1,564	1,60	0,37
0	5,270	1,457	1,527	1,261	0,366
12	5,018	1,450	1,505	1,090	0,361
20	4,863	1,446	1,490	1,000	0,360
32,5	4,641	1,467	1,467	0,862	0,353
55,0	4,293	1,425	1,425	0,675	0,344

Aus der Tabelle geht hervor, daß R mit steigender Temperatur abnimmt. Der Gang der beobachteten Werte ist also entgegengesetzt dem der vorher untersuchten Flüssigkeiten.

Die Kerrkonstante für Chloroform ist negativ. Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob auch bei Äthyläther R in demselben Sinne wie bei Chloroform variiert.

Äthyläther.

Die Flüssigkeit wurde nach einer Angabe von Gattermann[1]) gereinigt. Das Leitungsvermögen war sehr klein.

Eine genaue Messung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante scheint sehr schwierig zu sein. Die Werte verschiedener Forscher variieren ungeheuer. Die von mir gefundenen Werte sind in Tab. 7 eingeführt. Die Dichte des Äthers ist zwischen 0° und 35° von Young (a. a. O.) bestimmt worden. Bei − 20° C fand Timmermann (a. a. O.) den Wert $\delta = 0{,}758$.

Tabelle 7.
(Äthyläther.)

t^0 C	ε	n	δ	$\frac{B_t}{B_{\infty}}$	R
−19,0	5,44	1,378	0,758	1,68	0,926
0	4,85	1,367	0,736	1,270	0,917
20	4,41	1,356	0,714	1,000	0,916
31,0	4,20	1,350	0,701	0,868	0,902

Die Größe R variiert in demselben Sinne wie bei Chloroform. Der Gang ist sehr wenig ausgeprägt.

1) L. Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers. 8. Aufl. S. 311.

Der Temperaturkoeffizient der elektrooptischen Dispersion.

Die Abhängigkeit des Kerreffekts von der Temperatur und der Wellenlänge habe ich nur für Schwefelkohlenstoff und Toluol bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen gehen aus den Tabellen 8 und 9 hervor.

Tabelle 8.

(Schwefelkohlenstoff.)

λ in $\mu\mu$	t^0 C	$n_{t,\lambda}$	B_t	$\frac{B_{t^0}}{B_{20^0}}$	$\frac{B_t \cdot n\lambda}{(n^2-1)^2}$
480	0	1,671	345,2	1,115	$852 \cdot 10^2$
	20	1,655	309,6	1,000	807
	41,5	1,636	279,3	0,902	783
553	0	1,651	277,9	1,117	848
	20	1,635	248,7	1,000	804
	41,5	1,616	225,1	0,905	770
618	0	1,639	235,8	1,116	840
	20	1,624	211,3	1,000	790
	41,5	1,604	191,4	0,906	772

Tabelle 9.

(Toluol.)

λ in $\mu\mu$	t^0 C	$n_{t,\lambda}$	B_t	$\frac{B_{t^0}}{B_{20^0}}$	$\frac{B_t \cdot n\lambda}{(n^2-1)^2}$
480	0	1,521	217,1	1,109	$920 \cdot 10^2$
	20	1,509	195,8	1,000	872
	100	1,462	142,0	0,725	768
553	0	1,512	180,0	1,108	915
	20	1,501	162,1	1,000	859
	100	1,454	117,4	0,724	760
618	0	1,506	155,7	1,106	895
	20	1,495	140,8	1,000	848
	100	1,449	102,5	0,727	758

Das Verhältnis B_{t^0}/B_{20^0} ist beinahe dasselbe für verschiedene Wellenlängen. Messungen, die mit Licht von verschiedener Wellenlänge ausgeführt sind, können also miteinander verglichen werden. Ob dieser Schluß auch betreffend eine Flüssigkeit mit negativer Kerrkonstante gilt, kann ich nicht sagen.

Die Havelockesche Formel

$$h = \frac{B_t \cdot n \cdot \lambda}{(n^2 - 1)^2}$$

gilt mit derselben Approximation bei verschiedenen Temperaturen.

Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Beziehungen.

Für die Flüssigkeiten mit positiven Kerrkonstanten nimmt die Größe

$$R = \frac{B_t n \cdot T}{B_{\infty^0} (\varepsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \cdot \delta}$$

mit steigender Temperatur zu. Die Kurve in Fig. 3 kann als Vertreter der genannten Flüssigkeiten gelten.

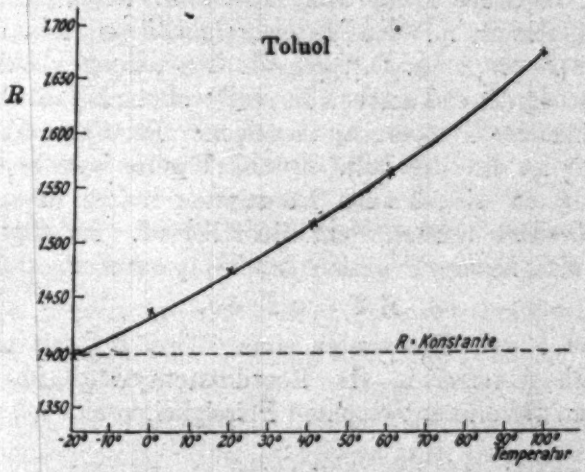


Fig. 3.

Die Abhängigkeit der Größe R bei Flüssigkeiten mit negativen Kerrkonstanten geht aus der Kurve in Fig. 4 hervor. Da die Kerrkonstante negativ ist, muß auch R negativ sein. Bei allen Flüssigkeiten nimmt also R mit steigender Temperatur zu.

Daß die Doppelbrechung durch Gleichrichtung anisotroper Moleküle durch das elektrische Feld bewirkt wird, kann man nicht bezweifeln. Die Wärmebewegung muß der Orientierung

der Moleküle entgegenwirken, daher wird der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung sehr groß und negativ für alle Flüssigkeiten.

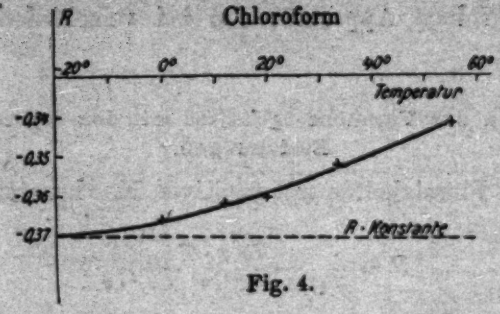


Fig. 4.

Unter der Voraussetzung, daß die Anisotropie der Moleküle von der Temperatur unabhängig ist, muß nach Langevin (a. a. O.) die Größe R eine Konstante sein. Diese theoretische Beziehung stimmt mit den Versuchsergebnissen nicht überein.

Nach Born (a. a. O.), der die Vorstellung von Dipolen zur Erklärung der elektrischen Doppelbrechung heranzieht, muß R mit fallender Temperatur ansteigen. Bei Chloroform und Äthyläther ist dies der Fall. Borns Theorie ist sehr kompliziert. Ob die eingehenden Konstanten immer die gleichen Zeichen besitzen müssen, geht nicht hervor. Im allgemeinen ist $R\,T$ eine lineare Funktion der Temperatur T

$$R\,T = a\,T + b,$$

wo a und b zwei Konstanten sind. Wird $R\,T$ als Ordinate und T als Abszisse in ein Koordinatensystem eingetragen, erhält man für alle untersuchten Flüssigkeiten eine gekrümmte Kurve.

Die Theorie der Dipolen scheint den Beobachtungen ganz machtlos gegenüberzustehen. Mit dieser Theorie kann man nicht die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante erklären.[1])

Ratnowsky[2]) fand in Übereinstimmung mit der Theorie der Dipolen, daß die Dielektrizitätskonstante von der elektrischen Feldstärke abhängt. Durch von mir unternommene Beobachtungen habe ich sein Ergebnis nicht bestätigen können.

1) S. Boguslawski, Physik. Zeitschr. 15. S. 283. 1914.
2) S. Ratnowsky, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 15. S. 497. 1913.

Eine sehr interessante Theorie der Optik der dispergierenden Medien ist von Lundblad (a. a. O.) ausgearbeitet. Betreffend die elektrische Doppelbrechung sagt er: „Es ist wahrscheinlich, daß eine Lücke in der ehemaligen Theorie vorhanden ist. Sowohl die Molekularanisotropie von Langevin wie diejenige von Born kann natürlicherweise nicht nur möglich, sondern auch zutreffend sein; es muß aber noch einen dritten Grund der Doppelbrechung geben. Wir wollen diesen in den asphärischen Eigenschaften der Wirkungsfläche sehen."

Wenn Lundblad annimmt, daß die „Wirkungsfläche" ein Rotationsellipsoid ist, und daß sich drinnen ein einziges quasielastisch gebundenes Elektron befindet, erhält er einen Ausdruck, der geschrieben werden kann

$$R = \frac{B_e n \cdot T}{B_{\infty}(s+2)^2(n^2+2)^2 \cdot \delta} + W.$$

Die Größe W ist immer positiv und verändert sich mit der Exzentrizität der „Wirkungsfläche". Bei Temperaturerhöhungen vermehrt sich die Exzentrizität, und die Größe W wächst. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß man auf diese Weise die Abweichungen von Langevins Formel qualitativ richtig erklären kann (vgl. Figg. 3 u. 4).

Es wäre doch wünschenswert, daß die Theorie quantitativ ausgearbeitet würde. Mir scheint es schwer einzusehen, daß die Deformation der „Wirkungsfläche" verschiedener Flüssigkeiten so gleichartig sein könnte, daß der Ausdruck $\frac{B_e \cdot T}{(s+2)^2}$ bei allen untersuchten Flüssigkeiten mit positiver Kerrkonstante beinahe konstant sei. Chlorbenzol z. B. muß eine ganz andere „Wirkungsfläche" haben als Äthylenbromid und Schwefelkohlenstoff. Oder es könnte auch so sein, daß diese einfache Beziehung ein Fingerzeig sei, daß man durch einfache Annahmen über die von den Molekülen ausgehenden Kräfte zu einer Theorie der „Wirkungsfläche" gelangen könnte, welche für alle Flüssigkeiten den gleichen Einfluß ergäbe.

In diesem Zusammenhang will ich erwähnen, daß die Kerrkonstante für geschmolzenen Schwefel bei 120° C dieselbe ist wie für Schwefelkohlenstoff bei 20° C. Die beiden Substanzen zeigen auch dieselbe Dispersion der elektrischen Doppelbrechung. Dichroismus in geschmolzenem Schwefel konnte ich nicht entdecken. In bezug auf elektrischen Dichroismus teilt

Meslin[1]) mit, daß er sie in einer Lösung von Helianthin in Schwefelkohlenstoff gefunden hat. Durch von mir unternommene Beobachtungen habe ich sein Ergebnis nicht bestätigen können.

Zusammenfassung.

1. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung ist für zehn verschiedene Flüssigkeiten bestimmt worden.

2. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach den Theorien berechneten Werten ist nur eine qualitative.

3. Das Verhältnis B_t/B_{20} zwischen der Kerrkonstante bei t^0 C und 20° C ist für Schwefelkohlenstoff und Toluol beinahe von der Wellenlänge des angewandten Lichtes unabhängig.

4. Bei Flüssigkeiten mit positiver Kerrkonstante B_t ist der Ausdruck $\frac{B_t \cdot T}{(\varepsilon + 2)^2}$ beinahe konstant.

Upsala, Januar 1921.

---

1) G. Meslin, C. R. 136. S. 930. 1903.

(Eingegangen 21. Januar 1921.)

4. *Beiträge zur quantitativen Kenntnis des Cäsiumspektrums;* *von Hans Bartels.*

Füchtbauer und Hoffmann[1]) haben an den Cäsiumdubletts bei 0,45 und 0,39 μ in Absorption quantitative Untersuchungen vorgenommen. Diese Untersuchungen sollen hier auf das nächsthöhere Dublett bei 0,36 μ ausgedehnt und gleichzeitig ein Vergleich dieses Dubletts mit den beiden anderen durchgeführt werden. Zum Vergleich werden dabei die Größen

$$A = \frac{4\pi\nu_0}{c} J_0 dx \int_0^\infty n\varkappa d\nu \quad \text{und} \quad P = \frac{4\pi}{chN} \int_0^\infty n\varkappa d\nu$$

herangezogen.

A ist die bei einfallender Intensität J_0 in einer Schicht dx pro ccm in der Zeiteinheit absorbierte Energie, also eine von jeder Theorie unabhängige Größe. Die Größe P dagegen ist von Füchtbauer[2]) auf Grund quantentheoretischer Vorstellungen berechnet als die Anzahl der Elektronensprünge von der Ausgangsbahn auf die der betrachteten Linie zugeordnete Bahn, die in einem bestimmten Atom bei auffallender Strahlungsintensität $J_0 = 1$ in der Zeiteinheit im Durchschnitte stattfinden.

Die Bedeutung der im Anschluß an Voigt[3]) benutzten Bezeichnungen soll hier kurz erläutert werden. Ist J_0 die Intensität des unabsorbierten einfallenden Lichtes von der Wellenlänge λ, J die Intensität des durch Absorption geschwächten Lichtes gleicher Wellenlänge, so ist $n\varkappa$ durch die Gleichung:

$$J = J_0 e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} \cdot n\varkappa}$$

definiert, wobei l die Länge der durchlaufenen Schichtdicke ist. Ist J_m die Intensität an der Stelle maximaler Absorption

1) Füchtbauer u. Hoffmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96–134. 1914.

2) Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 21. S. 322–324. 1920.

3) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1908.

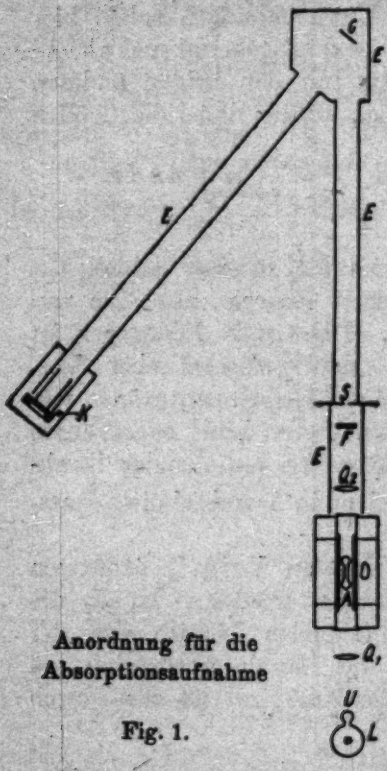
und $n\varkappa_m$ der entsprechende Absorptionsindex, so ist

$$n\varkappa_m = \frac{\lambda}{4\pi l} \ln \frac{J_0}{J_m} .$$

Die Halbwertsbreite ν ist die Breite der Linie in Differenz der Frequenzen an der Stelle, an der $n\varkappa$ auf die Hälfte gesunken ist.

Versuchsanordnung und Methode.

Wie in der früheren Arbeit, so wurde auch hier die für die photometrische Messung nötige Breite der Absorptionslinie dadurch erreicht, daß dem absorbierenden Cs-Dampf Stickstoff von entsprechendem Druck beigegeben wurde. Für diese Arbeit konnten zwei Absorptionsröhren benutzt werden, die schon vor dem Kriege von Füchtbauer und Hoffmann nach dem von ihnen beschriebenen Verfahren hergestellt waren. Der Stickstoffdruck in ihnen betrug bei der benutzten Temperatur etwa 4 Atm.



Anordnung für die Absorptionsaufnahme

Fig. 1.

Die Anordnung für die Absorptionsaufnahme war folgende (vgl. Fig. 1):

Die Linse Q_1 entwarf in doppelter Brennweite ein Bild der Lichtquelle L — der Spirale einer Wolframlampe — in der Mitte des Absorptionsrohres A, die Linse Q_2 vermittelte in gleicher Weise die weitere Abbildung dieses Bildes auf den Gitterspalt S. Achse der Spirale und Spalt waren einander parallel. Die Möglichkeit, die Spiraldrahtlampe in dieser Weise zu benutzen, war nur durch die Verwendung eines Konkavgitters gegeben, weil durch den Astigmatismus die starke Ungleichmäßigkeit in der Beleuchtung des Spaltes ausgeglichen wurde. Q_1 und Q_2 waren Quarzlinsen. Zur Erhitzung der Absorptionsröhre A diente der elektrische Ofen O.

Als Lichtquelle dienten Wolframspiraldrahtlampen von der Firma Siemens & Halske. Sie hatten Gasfüllung und waren mit einem Uviolglasansatz U versehen, um das Licht von 0,36 μ besser durchzulassen. Da aus verschiedenen Gründen der Belichtungszeit Grenzen gesetzt waren, andererseits aber die optische Anordnung sehr lichtschwach war, mußten an die Lampen sehr hohe Anforderungen gestellt werden. Es wurden verschiedene Typen ausprobiert. Am geeignetsten in bezug auf Lebensdauer und Lichtstärke erwies sich eine Lampe mit 17 mm langer und 2 mm breiter Spirale aus sehr starkem Draht, die normal bei 12 Volt Klemmenspannung und 15 Amp. brannte. Sie gestattete bei einer Überbelastung auf 18 Amp. Belichtungszeiten von einer Stunde bis herab zu 90 Minuten. Gespeist wurde diese Lampe durch den städtischen Strom. Stromschwankungen infolge Inkonstanz der städtischen Spannung und starker Überbelastung brachten die Notwendigkeit mit sich, nach längerem Einbrennen der Lampe vor der Aufnahme den Strom während derselben mit einem Amperemeter ständig zu überwachen und nachzuregulieren. Dies Verfahren hatte keine Bedenken, da exakte Konstanz dieser Lampe für die Messung nicht erforderlich war.

Zur Zerlegung des Lichtes wurde ein Konkavgitter benutzt, trotz der Komplikationen, die die Geister in die Messung hereintrugen. Das Konkavgitter G hatte eine Gitterfläche von 5 zu 8 cm und einen Krümmungsradius von 905 cm. Eine Prüfung ergab, daß das Gitter sehr guter Qualität und in dritter Ordnung sehr lichtstark war. Passend aufgestellte Blenden schützten den Spalt S vor fremdem Licht. Das System Spalt-Gitter-Kamera umschloß ein innen berußter Pappeinbau E, der die Einwirkung fremden Lichtes unmöglich machte. Der ganze Aufbau von der Lichtquelle L bis zur Kamera K stand auf Steinsockeln.

Im Ofen waren zu beiden Seiten der Röhre Blenden angebracht, die das Auftreffen von Licht auf die Ofenwandungen verhinderten und dafür sorgten, daß alles aus dem Ofen austretende Licht seinen Weg durch das ganze Absorptionsrohr nehmen mußte. Infolge der Abblendung war das Bild der Lampenspirale am Ort des Spaltes nur 1,9 cm lang. Damit das Spektrum sich auf der Platte nicht bis auf den für die Intensitätsmarken freigehaltenen Teil ausdehnen konnte, war

der Gitterspalt in der Längsrichtung bis auf 1 cm abgeblendet.

Die Justierung der Kameraeinstellung wurde bei einer Spaltbreite von 0,02 mm mit den Neonlinien 3593,5 und 3593,6 vorgenommen. Später wurden alle Aufnahmen mit der Spaltbreite 0,04 mm gemacht. Denn die Vergrößerung am Hartmannschen Mikrophotometer mußte so gewählt werden, daß der Photometerwürfel am Plattenort ein Rechteck von 0,4 zu 0,04 mm ausblendete. Eine weitere Verengerung des Photometerspaltes ließ das Plattenkorn nicht zu. Andererseits blieben die Abweichungen der gemessenen von der wahren Intensitätsverteilung bei einer Spaltweite von 0,04 mm selbst im ungünstigsten Falle weit unter der Fehlergrenze; dies wurde durch Ausrechnen des Korrektionsgliedes in der Voigtschen Formel[1])

$$I = W - \tfrac{1}{6}\delta^2 \cdot \frac{d^2 W}{d x^2}$$

festgestellt. W ist die an der Stelle x gemessene, J die wahre Intensität an der gleichen Stelle des Spektrums, 2δ die Breite des Spaltbildes am Plattenort. Für 2δ wurde an scharfen Neonlinien 0,05 mm gemessen.

Für die Aufnahmen wurden die Linien 3612 und 3617 in dritter Ordnung benutzt. Sie lagen in der Gitternormalen. Hier hatte das Gitter eine Dispersion von 1,84 Å.-E./mm. Die dritte Ordnung von $\lambda = 0{,}36\,\mu$ wird in der zweiten Ordnung von $\lambda = 0{,}54\,\mu$, in der vierten von $\lambda = 0{,}27\,\mu$ überlagert. Die für die Aufnahme verwandten Hauff-Extrarapidplatten waren für Grün merklich empfindlich. Es wurde daher alles grüne Licht durch ein Blauviolfilter F zwischen Q_2 und S absorbiert. Das Ultraviolett aus der vierten Ordnung wurde schon durch das in der Anordnung vorhandene Glas vernichtet. Dagegen zeigte sich verhältnismäßig intensives diffuses Licht, das sich der ganzen dem Licht ausgesetzten Platte, also auch der aufzunehmenden Erscheinung, überlagerte. Es konnten Fehler in der Intensitätsmessung nur dadurch ausgeglichen werden, daß auch die Intensitätsmarken auf Plattenteile gedruckt wurden, die dem diffusen Licht während der Absorptionsaufnahme ausgesetzt waren. Dies Verfahren hat zur Voraussetzung, daß das diffuse Licht sich der ganzen Platte gleichmäßig überlagert. Nur für den nicht durch das Spektrum be-

1) W. Voigt, Phys. Zeitschr. 14. S. 378. 1913.

lichteten Teil war dies direkt durch Messung nachzuweisen. Da aber auf allen Platten beim Durchmessen des Spektrums an verschiedenen Plattenstellen trotz aller Abweichungen vom Mittelwert nie Schwankungen gefunden wurden, die einen systematischen Zusammenhang mit der Lage der Meßstellen im Spektrum verrieten, so darf wohl auch angenommen werden, daß das Spektrum selbst gleichmäßig vom diffusen Licht überlagert wird. Dieses diffuse Licht konnte durch Einbauen eines Vorzerlegungsapparates vollständig beseitigt werden; trotzdem wurde darauf verzichtet, weil sich zeigte, daß eine Vorzerlegung bei Verwendung der Spiraldrahtlampe die Intensitätsverteilung im Spektrum störend beeinflußte.

Der elektrische Ofen, der das Absorptionsrohr auf konstante Temperatur hielt, war im Prinzip ebenso gebaut wie der von Füchtbauer und Hoffmann benutzte, war aber in den Maßen größer. Die Absorptionsröhre ruhte in einem 48 cm langen, 5 mm dicken Kupferzylinder, der für möglichst guten Wärmeausgleich sorgen sollte. Diesem Kupferzylinder schlossen sich an beiden Enden zwei von dem mittleren Ofenteil unabhängige Wickelungen auf 12 cm langen Messingrohren an, die ihrerseits mit Glasfenstern verschlossen waren. Diese beiden Sonderwicklungen erlaubten, die Temperatur im Ofen so zu regulieren, daß die Enden des Absorptionsrohres stets um ein Geringes wärmer waren als die Mitte. Auf diese Weise wurde die Bildung eines Cäsiumbeschlages an den Röhrenenden verhindert. Der Ofen wurde aus der städtischen Leitung gespeist; deren Spannungsschwankungen machten es notwendig, die Temperatur bei einmal hergestelltem Gleichgewicht zu überwachen und den Strom diesen Schwankungen entsprechend nachzuregulieren. Durch ständiges Nachregulieren gelang es trotz der inkonstanten Stromquelle, die Schwankungen der Röhrentemperatur in kleinen Grenzen zu halten. Um Fehlereinflüsse durch eine nicht ganz exakte Temperaturdefinition, wie sie die Notwendigkeit, die Röhrenenden stärker zu erwärmen, und durch die zeitlichen Schwankungen hervorgerufen wurde, auf ein Minimum zu beschränken, wurde die Temperatur an mehreren Punkten der Röhren während der Aufnahme messend verfolgt und aus diesen Messungen ein Mittel berechnet. Dieses Temperaturmittel wurde dem auf der Aufnahme gemessenen $n\,\varkappa_m$ zugeordnet. Im allgemeinen differierten die an

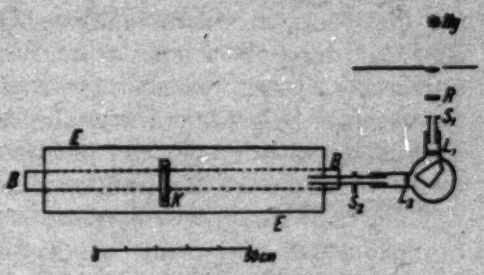
einer Stelle der Röhre während der Aufnahme gemessenen Temperaturen gegen das errechnete Mittel um weniger als 0,4°. Nur in zwei Fällen stieg die Differenz darüber hinaus auf 0,8°, aber auch nur in einer gegen die Belichtungsdauer sehr kurzen Zeit. So darf man also wohl sagen, daß die zu den gemessenen $n\,\varkappa_m$ gehörende Temperatur durch das oben bezeichnete Mittel im allgemeinen bis auf 0,3°, in einigen Fällen sogar wesentlich besser definiert war.

Zur Temperaturmessung diente ein Silber-Konstantanthermoelement, dessen elektromotorische Kraft mit einem Diesselhorstkompensator gemessen wurde. Der Fehler der Messung betrug höchstens 2×10^{-6} V., das entsprach einer Genauigkeit der Temperatur von 0,04°. Diese Meßgenauigkeit entsprach in keiner Weise der sehr viel schlechteren Temperaturdefinition der Absorptionsröhre, war aber nötig, um bei der Inkonstanz des Heizstromes Temperaturänderungen des Ofens rechtzeitig zu erkennen und zu regulieren, da die Ofentemperatur einer Stromänderung nur sehr langsam folgte. Die kalten Lötstellen des Thermoelementes — Silber gegen Kupfer und Konstantan gegen Kupfer — steckten über 15 cm tief in einem mit zerhacktem Eis gefüllten Dewargefäß. Zur Eichung dienten die Siedepunkte von Wasser, Anilin (angenommen zu 184,1° bei 760 mm Hg), Naphthalin (angenommen zu 218,0°) und Schwefel (angenommen zu 444,6°). Die Lötstelle befand sich bei der Eichung in allen Fällen im Dampfraum dicht über der siedenden Flüssigkeit. Zur Eichung mit Anilin und Naphthalin dienten improvisierte Siedegefäße, bei denen auf guten Wärmeschutz des Dampfraumes sorgfältig geachtet wurde. Anilin wurde vor Gebrauch destilliert. Die Thermokraft im Dampf des siedenden Schwefels wurde in einem Schwefelsiedeofen[1]) gemessen. In allen Fällen war darauf Bedacht genommen, daß das Thermoelement ebensoweit von Dampf umgeben war, wie es bei der Messung der Temperatur am Orte der Röhrenmitte in den elektrischen Ofen hineinragte.

Grundlage für die photometrische Messung war eine mit Intensitäten bekannten Verhältnisses hergestellte Schwärzungsskala. Diese Intensitätsmarken wurden im Licht der Hg-

1) Den Schwefelsiedeofen stellte Hr. Professor Magnus freundlicherweise zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Linie bei 366 gedruckt, in der Annahme, daß sich vom $\lambda = 0{,}366\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}361\,\mu$ die Gradation der photographischen Platte nicht wesentlich ändert. Durch Veränderung der Entfernung zwischen Platte und einer nahezu punktförmigen konstanten Lichtquelle wurden am Ort der Platte bekannte Intensitätsverhältnisse erzeugt.



Anordnung zum Drucken der Intensitätsmarken

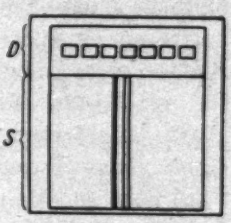
Fig. 2.

Es diente dazu folgende Anordnung (vgl. Fig. 2). Der leuchtende Teil einer Hg-Lampe wurde auf den Spalt S_1 eines Quarzspektrographen abgebildet. Das Spektrum lag in der Ebene des Spaltes S_2, so daß das Bild der Linie 366 den Spalt S_2 deckte. S_2 war sehr eng und auch in der Längsrichtung bis auf 1 mm abgeblendet. Die Kamera K war auf der optischen Bank B meßbar zu verschieben. Die Vorderseite der Kamera blendete die Platte bis auf ein 8×4 mm großes Stück ab, das dem von S_2 kommenden Licht ausgesetzt war. Es war dafür Sorge getragen, daß bei Vergrößerung der Entfernung dieser Ausschnitt stets in dem gleichen Strahlenkegel blieb. Vom Spalt S_1 an war der Strahlengang vor jedem fremden Licht durch einen lichtdichten Einbau E geschützt. Um die Gewähr zu haben, daß der Spalt S_2 auch wirklich Ausgangspunkt des Strahlenbündels war, wurde die Koinzidenz des Linienbildes mit dem Spalt in folgender Weise geprüft. S_1 wurde so weit verbreitert, daß sich die Bilder benachbarter Linien bei S_2 noch eben nicht überlagerten und ebenfalls S_2 auf einige Zehntel Millimeter geöffnet. Dabei füllte ihn das Bild der Linie 366 noch voll aus. Eine sodann zwischen Spalt und Kamera aufgestellte Linse bildete S_2 auf die photographische Platte bei K ab. Letztere wurde so justiert, daß das Bild des Spaltes auf der Platte scharf erschien. Darauf wurde S_1 bis auf einige Hundertstel Millimeter geschlossen, S_2 ganz weit gemacht, und nun bei feststehender Kassette die Linse L_2 so verschoben, daß das Linienbild am Ort der Platte scharf wurde.

Zu jeder Aufnahme des Spektrums wurden auf der gleichen Platte 6—7 Intensitätsmarken bei verschiedenen Entfernungen zwischen 20 und 100 cm gedruckt. Belichtungszeit war stets die gleiche wie die der zugeordneten Aufnahme. Da die Lichtstärke der Hg-Lampe und die Intensität des Gitterspektrums am Plattenort in starkem Mißverhältnis standen, mußte das Hg-Licht durch Rauchgläser R, die zwischen Lampe und S_1 angebracht waren, passend geschwächt werden, damit man bei gleichen Belichtungszeiten annähernd die gleiche Schwärzung wie im Gitterspektrum erhielt. Voraussetzung für dies ganze Verfahren ist die Konstanz der Hg-Lampe. Sie wurde von einer Akkumulatorenbatterie von 64 Volt gespeist; die Stromkonstanz überwachte ein Amperemeter, das Stromänderungen von 0,005 Amp. wahrzunehmen gestattete. Nach einstündigem Einbrennen blieb der Strom stets auf diese Genauigkeit konstant; erst wenn Stromkonstanz erreicht war, begann die Aufnahme der Marken. Es können bei dieser Anordnung Fehler dadurch entstehen, daß auf den Spalt S_2 diffuses Licht aus dem Spektralapparat fällt, welches eine andere Gradation hat wie $\lambda = 0{,}366\,\mu$. Eine Prüfung ergab, daß die Intensität dieses Lichtes gegen die der Linie 366 klein ist. Da alles weiter nach Ultraviolett gelegene Licht durch das Rauchglas absorbiert wird, handelt es sich außerdem im wesentlichen um Licht der blauen Hg-Linien, so daß der entstehende Fehler sicher zweiter Ordnung ist. Im allgemeinen wurden auf jede Platte Intensitätsmarken gedruckt. In zwei Fällen jedoch waren nur je eine Aufnahme einer Tagesserie mit Intensitätsmarken versehen. Dann wurde darauf geachtet, daß beide Platten der Tagesserie aus der gleichen Platte 9×12 geschnitten wurden, und durch sorgfältige gleichzeitige Entwicklung dafür gesorgt, daß die Intensitätsmarken für alle Aufnahmen Gültigkeit hatten. Dies Verfahren schließt allerdings die Voraussetzung in sich, daß das diffuse Licht bei allen an einem Tag gemachten Aufnahmen innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist.

Das Plattenschema (vgl. Fig. 3) ergab sich aus der Notwendigkeit, die Intensitätsmarken auf die dem diffusen Licht ausgesetzten Stellen zu drucken. Die Platten hatten das Format 5×5 cm und wurden zu je 2 aus einer Platte 9×12 herausgeschnitten, um Störungen durch gegossene Ränder mit

Sicherheit zu vermeiden. Die größere Hälfte *S* nahm das 3,5 cm breite Spektrum mit den beiden Absorptionslinien ein, in dem anderen Teil *D*, der nur dem diffusen Licht ausgesetzt war, wurden gleichlaufend mit dem Spektrum die Intensitätsmarken hineingedruckt. Zwischen Intensitätsmarken und Spektrum lag ein 5 mm breiter Raum. Wie Messungen erwiesen, zeigte sich vom Rand des Spektrums bis über die Intensitätsmarken hinaus kein Schwärzungsabfall, so daß dieser Streifen genügte, um die Intensitätsmarken vor Einwirkungen der Hauptaufnahme zu schützen.



Plattenschema
Fig. 3.

Für die Auswertung der Spektrogramme war es wesentlich, die genaue Lage der Geister zu der ihnen zugeordneten Spektrallinie und die Intensitätsverhältnisse zwischen dieser Linie und ihren Geistern in der benutzten Spektralgegend auf mindestens 10 Proz. genau zu kennen. Die Entfernung zwischen Geist und Linie wurde sowohl im Neon- als im Hg-Spektrum gemessen und ergab für den ersten Geist 0,88 mm, für den vierten 3,52 mm auf der Platte. Die gesuchten Intensitätsverhältnisse wurden an den Linien des Hg-Tripletts bei 366 und ihren Geistern gemessen, weil die Hg-Lampe ihrer Konstanz wegen sich zu dieser Untersuchung besonders eignete. Es zeigte sich bei den ersten Aufnahmen, daß im wesentlichen nur der erste und vierte Geist als störend in Frage kam, daß die Geister nach Rot stärker waren wie die nach Blau und daß das Verhältnis viel zu groß war, als daß man es mit einer Photometrie konstanter Belichtungszeiten hätte messen können. Es wurde daher unter Voraussetzung des Schwarzschildschen Gesetzes auf die Photometrie gleicher Schwärzungen zurückgegriffen. Vorversuche orientierten zunächst ungefähr über das Zeitverhältnis, bei dem bei Linie und Geist gleiche Schwärzung zu erwarten war. Die Belichtungszeit für die Linien wurde mit 40 Sek. bzw. 50 Sek. so festgesetzt, daß sie gerade mit normaler Schwärzung auf der Platte erschienen, dann wurden mit steigenden Belichtungszeiten (beim ersten Geist von 11—21 Min., beim vierten Geist von 1—2^h 30^m) sechs Aufnahmen des Geistes gemacht, so daß gemäß den Vorversuchen die richtige Belichtungszeit mit eingeschlossen

war. Zwischen je zwei Aufnahmen des Geistes wurde eine Aufnahme der Linie mit der stets gleichen kurzen Belichtungszeit eingeschoben. Diese verhältnismäßig große Zahl gleicher Aufnahmen hatte den Zweck, die bei der kurzen Belichtungszeit auftretenden zufälligen Fehler in der Belichtungsdauer, sowie Plattenfehler, möglichst zu eliminieren. In dieser Weise wurde für die beiden ersten und die beiden vierten Geister je eine Platte angefertigt. Messung der Schwärzung ergab für jeden Geist sechs Punkte einer Kurve, die seine Schwärzung als Funktion der Belichtungszeit darstellten. Aus ihr wurde die Belichtungszeit interpoliert, die der Schwärzung der zum Geist gehörenden Spektrallinie entsprach. Um den Exponenten p des Schwarzschildschen Gesetzes für diese Wellenlänge und Plattensorte zu ermitteln, wurde auf eine der Platten, die beide der gleichen Emulsion entstammten, zwei Reihen Intensitätsmarken mit konstant gehaltener, aber für beide Reihen verschiedener Belichtungszeit (1 Min. 20 Sek. und 2 Min. 40 Sek.) und variierte Intensität gedruckt. Jede von ihnen gab eine Kurve, die für ihre Belichtungszeit die Schwärzung als Funktion der Intensitätslogarithmen darstellte, und in wesentlichen Teilen ihres Verlaufes gradlinig war. Für jede Schwärzung ergab sich aus beiden Kurven ein Wert von p. Aus p und den Belichtungszeiten gleicher Schwärzung ergab sich dann nach dem Schwarzschildschen Gesetz das gesuchte Intensitätsverhältnis. Eine Arbeit von Kron[1]), die dem Verfasser erst später zur Kenntnis kam, ließ es möglich erscheinen, daß eine Übertragung des Exponenten p, der zwischen 1 Min. 20 Sek. und 2 Min. 40 Sek. gemessen war, auf Messungen mit Belichtungszeiten von 40 Sek. Fehler ergeben könnte, die die angestrebte Fehlergrenze überstiegen hätten, weil bei kleinen Belichtungszeiten sich Abweichungen vom Schwarzschildschen Gesetz zeigen. Es wurde deshalb nachträglich durch eine Reihe von Aufnahmen auf eine Hauff-Extrarapidplatte — allerdings nicht mit spektralzerlegtem Licht — festgestellt, daß für diese Platte jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messung das Schwarzschildsche Gesetz von 10 Sek. an für alle Belichtungszeiten erfüllt ist. Der maximalmögliche

1) E. Kron, Über das Schwärzungsgesetz photographischer Platten. Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam. Nr. 67. Potsdam 1913.

Fehler dieser Intensitätsmessung an den Geistern wurde auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials auf 7 Proz. geschätzt. Es möge schon hier hervorgehoben werden, was für die Anwendung bei der Reduktion der Spektrogramme von Wichtigkeit ist, daß es sich bei dieser Messung um das Verhältnis der Geister zu der durch die Geister geschwächten Intensität der Spektrallinie handelt.

Als Platten wurden Hauff-Extrarapidplatten verwandt. Um die Wirkung der Schnittränder auf die Schwärzung zu vermeiden, wurden die Platten vor der Entwicklung 8 Minuten in Wasser aufgeweicht. Als Entwickler diente zuerst Methol-Adurol 1 : 10, später Glycinentwickler 1 : 20. Die Entwicklung wurde unterbrochen, wenn leichte Schleierung eintrat, was nach 8—10 Min. der Fall war.

Die Schwärzung der Platten wurde mit dem Hartmannschen Mikrophotometer gemessen. Hr. Prof. Rosenberg war so freundlich, die schönen Einrichtungen seiner Sternwarte insbesondere sein Mikrophotometer für diese Messung zur Verfügung zu stellen und mir mit vielen wertvollen Ratschlägen die Messung zu erleichtern, wofür ich ihm zu großem Dank verpflichtet bin. Bei der Messung erwiesen sich Plattenfehler von der Größenordnung einiger Hundertstel Millimeter, besonders bei den flach absorbierten Linien oft als recht störend. Um diesen und anderen Fehlerquellen zu begegnen, wurden

1. die Schwärzungen an möglichst vielen Punkten gemessen (innerhalb des Absorptionsstreifens von 0,1 zu 0,1 mm und zu beiden Seiten 4—6 mm außerhalb des Absorptionsstreifens mindestens von 0,5 zu 0,5 mm).

2. Der Absorptionsstreifen viermal nacheinander an den gleichen Punkten durchmessen, die Punkte außerhalb des Absorptionsstreifens zweimal gemessen.

3. Jede Einzelmessung in der Weise ausgeführt, daß vier Keileinstellungen gemacht wurden, zwei, indem der Keil von der dunklen nach der hellen Seite verschoben wurde, zwei bei dem umgekehrten Verfahren. Aus diesen vier Ablesungen wurde das Mittel genommen.

4. Das 3,5 cm breite Spektrum in dieser Weise an vier möglichst verschiedenen Stellen durchmessen, um auch Plattenfehler im Absorptionsmaximum und Fehler, die sich über einen größeren Bereich erstreckten, auszuschalten.

Die Mittel aus den unter 8. genannten vier Ablesungen je einer Messung an einem Punkt wurden in einem Koordinatensystem mit der Schwärzung als Ordinate der Plattenlänge als Abszisse eingetragen und aus diesen Punkten durch graphische Interpolation der Verlauf der Kurve ermittelt, die für die vier an verschiedenen Stellen des Spektrums vorgenommenen Durchmessungen den Verlauf der Schwärzung als Funktion der Plattenstelle gab.

Der Messung der Intensitätsmarken wurde besondere Sorgfalt zugewandt. In jeder Intensitätsmarke wurden an 9 verschiedenen Stellen je eine Messung zu 4 Ablesungen gemacht und daraus das Mittel genommen. Die bei den sechs Intensitätsmarken gemessenen Schwärzungen gaben dann sechs Punkte der Schwärzungskurve, die die Schwärzung als Funktion der Intensitätslogarithmen darstellt. Die Einheit, in der die Intensität auf einer Platte gemessen wurde, war dadurch gegeben, daß die Intensität einer passend gelegenen Marke $= 10$ gesetzt wurde. Diese Einheit war also willkürlich und im allgemeinen von Platte zu Platte verschieden. Mit Hilfe dieser Schwärzungskurve erhielt man den vier Durchmessungen einer Platte entsprechend vier Kurven, die jede die Intensitätslogarithmen als Funktion der Plattenstelle x darstellten. Diese Kurven bildeten die Grundlage für alle weiteren Rechnungen und Messungen.

Reduktion der gemessenen Intensitätsverteilung auf gleiche einfallende Intensität und Geisterfreiheit.

Die Kurve der Intensitätsverteilung M verlief außerhalb des Absorptionsgebietes gradlinig, zeigte aber von Rot nach Blau einen leichten Abfall, der teils auf Glasabsorption, teils aber auch der spektralen Abnahme der spezifischen Lampenhelligkeit zuzuschreiben ist. Aus den auf 4—6 mm zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens gemessenen gradlinigen Stücken der Kurve wurde die Intensität des einfallenden Lichtes am Ort des Absorptionsstreifens interpoliert. Die Kurve der Intensitätslogarithmen wurde dann reduziert auf die gleiche einfallende Intensität 10, indem die Strecke $a = \lg M_0 - \lg M$ (vgl. Fig. 4) von der Ordinate 1 abgetragen wurde. Bei dem geringen Abfall der einfallenden Intensität wäre diese Reduktion nicht unbedingt nötig gewesen. Sie erleichterte aber die

nachfolgende Reduktion auf Geisterfreiheit ganz wesentlich. Im folgenden sollen alle Größen, die speziell auf das reduzierte Spektrum Bezug haben, mit dem Index r versehen werden, ebenso alle Größen, die auf die einfallende Intensität Bezug nehmen, mit dem Index 0.

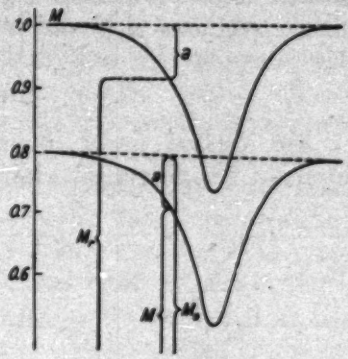


Fig. 4.

Ist im Spektrum an der Stelle x die wahre Intensität W, so wird, wenn das Gitter Geister hat, ein Bruchteil dieser Intensität αW den Geistern der Spektralstelle x zufließen und an anderen Stellen des Spektrums liegen. Dabei wird α im allgemeinen innerhalb des Spektrums einer bestimmten Ordnung eine Funktion der Wellenlänge sein, die aber sicher in einem Bereich von der Breite des Absorptionsstreifens als konstant betrachtet werden darf. Andererseits wird an der Stelle x durch Geister anderer Spektralstellen eine Zusatzintensität G erzeugt. Ist M die gemessene Intensität an der Stelle x, so ist

$$M = W(1 - \alpha) + G.$$

Da die der betrachteten Spektralstelle durch die Geister verloren gegangene Intensität die Intensitätsverteilung nur um einen konstanten Faktor fälscht, also keinen Einfluß auf die Messung von $n\varkappa$ und ν' hat, so genügt es, die Intensitätsverteilung

$$J = W(1 - \alpha)$$

zu ermitteln, also G für jede Stelle der Absorptionslinie zu bestimmen. Im folgenden wird daher J als die wahre Intensität bezeichnet.

Das Verhältnis der Intensität eines Geistes zu der um den gesamten Geist geschwächten Linie hatte in der Gegend des Absorptionsstreifens für die verschiedenen Geister folgende Werte:

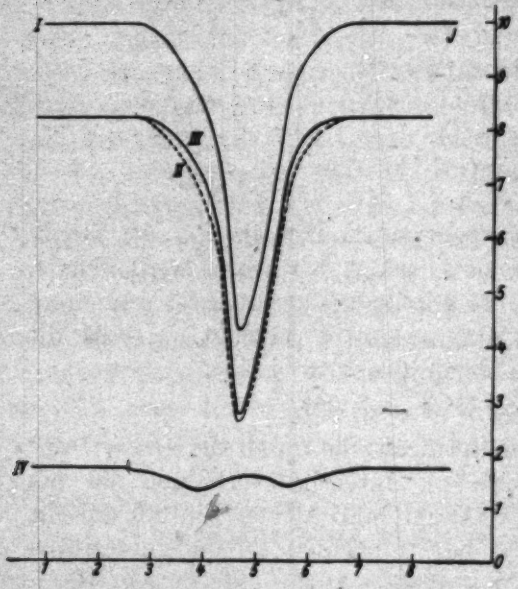
	nach Rot	nach Blau
I. Geist	0,072	0,053
IV. Geist	0,031	0,025

Der demnächst stärkste Geist war der zweite. Für ihn wurde, den roten und blauen zusammengenommen, dieses Ver-

hältnis nach den gemachten Aufnahmen auf 0,02 geschätzt und für die gesamten anderen sehr schwachen Geister mit 0,01 veranschlagt. Die wahre Intensitätsverteilung J_{0r} in dem außerhalb der Absorptionslinie liegenden Teil des reduzierten Spektrums errechnete sich aus der Gleichung

$$J_{0r} + 0{,}211\ J_{0r} = 10$$
$$J_{0r} = 8{,}26$$

Der Verlauf von J_r innerhalb der Absorptionslinie wurde durch ein Annäherungsverfahren ermittelt. Der vierte und der



I auf der Platte gemessene Intensitätsverteilung reduziert auf einfallende Intensität 10
II die gleiche Kurve nach Abzug von $G_{0r} = 1{,}74$
IV der daraus entnommene Geist G_r als Funktion der Wellenlänge
III die mit Hilfe von G_r reduzierte Kurve

Platte 124 (Messung I):
$\lambda = 3612$ Å, $t = 232{,}3°$,
$d_{N_2} = 0{,}002674$ g/ccm

Röhrenlänge: 86,5 mm

Plattenlänge in mm

Fig. 5.

zweite Geist anderer Spektralstellen überlagerten die Absorptionslinie ganz gleichmäßig, weil sie aus dem nicht absorbierten Teil des Spektrums stammten. Dagegen stammte der Anteil, den der erste Geist zu G_r beitrug, für Punkte der Absorptionslinie mindestens zu einem Teil von Stellen der Absorptionslinie selbst. Infolgedessen variiert G_r im Absorptionsgebiet mit der Wellenlänge. Aus der Form der Absorptionslinie ersieht man sofort, daß die Änderung von G_r gegen den Wert G_{0r} außerhalb des Absorptionsstreifens ihren maximalen Wert an den Stellen bekommt, an denen der erste Geist des

Absorptionsminimums liegt, also ziemlich an der Grenze des Absorptionsstreifens, und dort sicher nicht mehr als den halben Anteil des ersten Geistes zu G_r betragen kann. In vorliegender Arbeit beträgt die Abweichung nur im Falle tiefster Absorption 5 Proz. von J_r. So nähert man sich also der wahren Intensitätsverteilung schon auf mindestens 5 Proz., wenn man $G_{0r} = 1{,}74$ überall von M_r abzieht. Unter Zugrundelegung dieser neuen Absorptionskurve wurde die Größe G_r an jeder Stelle der Absorptionslinie in der Weise bestimmt, daß die Intensität der Stellen, deren erste Geister auf x lagen, gemessen, ihre ersten Geister berechnet und dazu dann der konstante vierte und zweite Geist addiert wurde. Da die Fehler, die G_r dann noch enthält, im ungünstigsten Fall 1,5 Proz. von J_r betragen, im allgemeinen aber wesentlich kleiner sind, so darf die dabei erreichte Genauigkeit von G_r als genügend angesehen werden. Die wahre Intensitätsverteilung J_r erhielt man nun, indem G_r von M_r abgezogen wurde. Zur Veranschaulichung seien hier aus der am tiefsten absorbierten Platte 124 (Messung I) die Kurve M_r der gemessenen, nur auf gleiche einfallende Intensität 10 reduzierten Intensitäten, ferner die Kurve $M_r - G_{0r}$ — der erste Schritt der Annäherung —, der daraus ermittelte Verlauf von G_r und schließlich die mit G_r reduzierte Kurve zusammengestellt (vgl. Fig. 5).

Die Reduktion wurde an jeder der vier auf einer Platte an verschiedenen Stellen gemessenen Kurven durchgeführt und erst die endgültigen Resultate gemittelt. Nur so war es möglich, einen Anhaltspunkt über die zufälligen durch die photometrischen Messungen verursachten Fehler zu bekommen. Alle Rechnungen und graphischen Manipulationen waren so genau vorgenommen, daß irgendein wesentlicher Fehler durch sie nicht entstehen konnte.

Die Reduktion auf gleiche Intensität bestand innerhalb des Absorptionsstreifens darin, daß die an der Stelle x gemessene Intensität mit dem ihr zugeordneten Faktor $F_x = \frac{10}{M_0}$ multipliziert wurde. Dies Verfahren war grundsätzlich ungenau, weil sich die Intensität M an der Stelle x zusammensetzt aus der wahren Intensität J und den Geistern G, die von symmetrisch zu x liegenden Stellen x_1 und x_2 stammen. Dieser Anteil der Geister G müßte mit dem ihren Herkunftsstellen entsprechenden Faktor F_{x_1} bzw. F_{x_2} multipliziert werden; da in-

folge der Neigung der Kurve F_{x_1} um die gleiche Größe ε größer war wie F_{x_2}, kleiner als der zur Stelle x gehörende Reduktionsfaktor F_x, so würde daraus kein Fehler entstehen, wenn die Geister gleicher Ordnung nach Rot und Blau gleich stark wären und ebenfalls die Intensitäten, die sie in dem hier betrachteten Fall liefern, sich nicht voneinander unterschieden. Ist dies jedoch nicht der Fall, so wird der Fehler, der dadurch entsteht, daß man M mit F_x multipliziert,

$$(a_1 J_1 - a_2 J_2)\,\varepsilon$$

betragen, J_1 und J_2 sind die wahren Intensitäten an den Stellen x_1 und x_2, a_1 und a_2, die Verhältnisse der Geister nach Rot und nach Blau zur Linie; für die beiden vierten und zweiten Geister wird dieser Ausdruck sehr klein, anders dagegen beim ersten Geist, wo für Punkte in der Absorptionslinie J_1 und J_2 sehr voneinander verschieden sein können. Aber auch hier beträgt obige Größe ungünstigstenfalls nur 1 pro mille der einfallenden Intensität. Es hat demnach dieser systematische Fehler keinen Einfluß auf das Resultat.

Meßresultate und Fehlerabschätzungen.

Den weiteren Erörterungen sei eine Zusammenstellung über die an den Linien 3612 und 3617 gemessenen Resultate vorangestellt.

$\lambda = 3611{,}84$

Plattennummer	118	111	112	124
Temperatur	190,9°	199,2°	204,7°	232,3°
Geschätzter Fehler	0,25°	0,3°	0,25°	0,1°
$n\,\varkappa_m \times 10^5$	7,99	11,65	14,60	36,38
Fehler der photometr. Messung	2%	3%	2%	1%
$\nu' \times 10^{-12}$	2,24	2,35	2,27	2,28
Fehler der photometr. Messung	2%	3%	4%	3,5%
Röhrenlänge in mm	283,5	86,5	86,5	86,5

$\lambda = 3317{,}08$

Plattennummer	110a	110b
Temperatur	199,2°	204,2°
Geschätzter Fehler	0,3°	0,3°
$n\,\varkappa_m \times 10^5$	2,33	2,74
Fehler der photometr. Messung	6%	3%
Röhrenlänge in mm	283,5	283,5

Die Dichte des Stickstoffs ist in allen Fällen 0,002674 g/ccm.

Die Absorption in der Linie 3617 konnte nur auf etwa 28 Proz. gebracht werden, weil sie sonst durch die stärkere Linie 3611 gestört wurde. Die Messung von ν'_{3617} wurde daher

so unsicher, daß die Resultate hier nicht mitgeteilt werden sollen. Es scheint jedoch, als ob sie kleiner seien wie ν'_{3612}.

Bei der Fehlerabschätzung wird vorausgesetzt, daß systematische Fehler durch Anordnung und Methode vermieden sind. Die Fehler in der Temperaturdefinition der Röhre werden auf höchstens 0,3° veranschlagt. Nachträglich ergeben die Messungen den prozentualen Zuwachs von $n\,\varkappa_m$ bei 1° Temperaturzunahme. Dabei ergab sich

für 190° 5 Proz., für 200° 4 Proz., für 236° 3 Proz.

Somit wird der aus mangelhafter Temperaturdefinition stammende Fehler nie wesentlich größer wie 1 Proz. Für die Halbwertsbreite kommt dieser Fehler gar nicht in Frage, weil er auf alle $n\,\varkappa$ der Kurve in gleicher Weise wirkt.

Für das Verhältnis zwischen Linie und Geist ist ein Fehler von höchstens 7 Proz. veranschlagt, das entspricht für die gemessenen $n\,\varkappa_m$ einem Fehler von 1,7—2,2 Proz. Da dieser in allen Fällen in der gleichen Richtung liegt, wird er überall dort, wo es nur auf das Verhältnis der in dieser Arbeit gemessenen $n\,\varkappa_m$ ankommt, nahezu herausfallen. Auch diese Fehlerquelle hat auf die Halbwertsbreite keinen Einfluß.

Über die Fehler, die die photometrische Methode mit sich brachte, geben Anhaltspunkte die Werte von $n\,\varkappa_m$ und ν', die auf der gleichen Platte, aber an verschiedenen Stellen gemessen waren. Die größte Abweichung eines $n\,\varkappa_m$ vom Mittel aus vier solchen Messungen erreichte bei der Linie 3612 nur in einem Fall 4 Proz. und bei allen übrigen Fällen 3 Proz. und kleiner. Für die Linie 3617 waren die gleichen Zahlen allerdings 5 Proz. und 10 Proz. Mit Rücksicht darauf, daß das Resultat ein Mittel aus vier Messungen war, ist bei 3612 dieser Fehler für $n\,\varkappa_m$ auf höchstens 3 Proz., bei 3617 mit 3 Proz. und 6 Proz. veranschlagt. Für ν' stieg die größte Abweichung vom Mittel nur in einem Fall auf 6 Proz., war aber im übrigen erheblich kleiner.

Die vier auf einer Platte gewonnenen Messungen waren allerdings insofern nicht voneinander unabhängig, als sie mit der gleichen Schwärzungskurve reduziert waren, doch steht zu erwarten, daß bei der großen Zahl von Messungen, die in einer Intensitätsmarke gemacht wurden, die Schwärzungskurve zufällige Fehler obiger Größenordnung nicht mehr enthält.

Es soll hier noch einmal hervorgehoben werden, daß die vier Messungen einer Platte durch das ganze Material sorgfältig daraufhin durchgesehen wurden, ob sich zwischen ihren Abweichungen vom Mittel und ihrer Lage auf der Platte irgendein Zusammenhang konstruieren ließ, der auf systematische Fehler deutete. Das Ergebnis war ein völlig negatives.

Bei der Schwärzungsmessung war der durchschnittliche Fehler in der Photometerkeileinstellung im wesentlichen von der Schwärzung unabhängig. Da alle Schwärzungen im gradlinigen Teil der Schwärzungskurve lagen, so entsprach diese Unsicherheit in der Keilablesung einem von der Schwärzung unabhängigen Fehler in den Intensitätslogarithmen. Dieser Fehler wird naturgemäß an Stellen kleiner $n\varkappa$ sehr viel größer als an Stellen starker Absorption. Aus diesem Grunde ist die Messung der Linie 3617 mit größeren Fehlern behaftet wie 3612, weil sie nur auf 20—25 Proz. zur Absorption gebracht werden konnte.

Aus dem gleichen Grunde wurden bei allen Messungen die Werte von $n\varkappa$ an der Grenze des Absorptionsstreifens wie für die Grenze selbst recht unsicher. Diese Unsicherheit ging auch in das graphisch ausgewertete Integral $\int_0^\infty n\varkappa\, d\nu$ ein. Füchtbauer hat mit Hilfe der Formel, die die Drudesche Theorie für die Intensitätsverteilung in der Absorptionslinie gibt, das Integral ausgewertet und erhält

$$\int_0^\infty n\varkappa\, d\nu = \frac{n\varkappa_m \cdot \nu'}{4},$$

wenn ν (nicht ν') in Schwingungszahlen gerechnet wird. Es versprach eine größere Genauigkeit, den Ausdruck $\frac{n\varkappa_m \cdot \nu'}{4}$ zum Vergleich der Linien heranzuziehen. Die Abweichung zwischen $\frac{n\varkappa_m \cdot \nu'}{4}$ und $\int_0^\infty n\varkappa\, d\nu$ in graphischer Auswertung ist zwar groß, es hat aber den Anschein, als ob das Verhältnis $\frac{\frac{n\varkappa_m \cdot \nu'}{4}}{\int_0^\infty n\varkappa\, d\nu}$ bei verschiedenen Linien unter verschiedener Verbreiterung gleich bleibt und somit beim Vergleich zweier Linien herausfällt. Dieses Verhältnis ergibt für die Linie 3612 an meinen

Messungen im Durchschnitt 1,86, für die unter vierfacher Verbreiterung von Füchtbauer und Hoffmann gemessene Linie 3877 den Wert 1,38. Der Fehler, der durch Vertauschung von

$$\frac{n\varkappa_m \cdot \nu'}{4} \quad \text{und} \quad \int_0^\infty n\varkappa\, d\nu$$

gemacht wird, ist also für den Vergleich von 3877 und 3612 jedenfalls klein, er wird auch in anderen Fällen nur begrenzten Einfluß haben, weil er stets in der gleichen Richtung liegt und deshalb bei der Verhältnisbildung zum großen Teil herausfällt. Im übrigen ist der Fehler im Gegensatz zu der Unsicherheit im graphisch ausgewerteten Integral scharf definiert und jederzeit an Hand späterer Messungen auszumerzen.

Die Ergebnisse der Arbeit und ihr Vergleich mit älteren Arbeiten.

a) Die Dampfdrucke des Cäsiums im gemessenen Temperaturintervall.

Die Voraussetzung, daß $n\varkappa$ bei sonst gleichen Verhältnissen dem Dampfdruck proportional ist, bildet die Grundlage zum Vergleich von Messungen, die bei verschiedenen Cäsiumdampfdrucken vorgenommen sind. Da bei der benutzten Anordnung Messungen bei verschiedenem Dampfdruck auch naturgemäß bei verschiedener Temperatur gemacht werden mußten, ist in diesem Fall in der Voraussetzung der Proportionalität zwischen den gemessenen $n\varkappa_m$-Werten und dem Dampfdruck noch einbegriffen, daß die reine Temperaturabhängigkeit von $n\varkappa_m$ und ν' in dem benutzten Temperaturintervall innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Über diese Temperaturabhängigkeit gibt die Theorie keine festen Anhaltspunkte: die Lorentzsche Auffassung der Dämpfung fordert für $n\varkappa_m$ umgekehrte, für ν' direkte Proportionalität mit $\sqrt{T}$, die Holtsmarksche Theorie dagegen ergibt die Unabhängigkeit von T. Alle experimentellen Daten sowohl der Arbeit von Füchtbauer und Hoffmann als auch der vorliegenden geben keine Berechtigung, über die Temperaturabhängigkeit etwas auszusagen, sondern lassen höchstens den Schluß zu, daß diese Temperaturabhängigkeit in den betrachteten Intervallen unterhalb der Fehlergrenze liegt. So wurde in dieser Arbeit die Halbwertsbreite der Linie 3612 bei vier verschiedenen

Temperaturen ganz unabhängig voneinander gemessen mit folgendem Resultat:

$t =$	190,9	199,2	204,7	232,3
$\nu' \times 10^{-12} =$	2,24	2,35	2,27	2,28

Ein Gang mit der Temperatur läßt sich bei diesen Werten nicht nachweisen. Angesichts dieser Tatsache erscheint es berechtigt, diese vier Werte zu mitteln und das Mittel unter Beiordnung eines Fehlers von 2 Proz. als die Halbwertsbreite der Linie 3612 den weiteren Rechnungen zugrunde zu legen.

Aus den bei den Temperaturen $t = 190{,}9$, 204,7 und 232,3 gefundenen Werten für $n \varkappa_m$ wurde mit Hilfe der Hertzschen Dampfdruckformel

$$\ln p = A + B \ln T + \frac{c}{T}$$

eine entsprechende Formel berechnet für die Änderung von $n \varkappa_m$ mit der Temperatur, soweit sie die Dampfdruckänderung mit sich bringt. Daß diese Formel den vierten unbenutzten Wert auf 2 pro mille darstellt, ist ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß die Schätzung der zufälligen Fehler nicht zu niedrig gegriffen ist. Für die Formel als solche besagt diese Übereinstimmung natürlich nichts, weil der nächste zur Berechnung benutzte Punkt zu nahe liegt.

Würde man für eine Temperatur $n \varkappa_m$ und p kennen, so würden sich daraus auch die Dampfdrucke für die anderen Temperaturen ergeben, für die $n \varkappa_m$ gemessen ist. Kröner[1]) hat die Dampfdrucke des Cäsiums im Intervall von 250—355° gemessen. Seine Werte sind, soweit sie unter 270° liegen, mit erheblicher Unsicherheit behaftet, von 270° an aber von einer Genauigkeit von 2—3 Proz. Aus den Werten über 270° haben Füchtbauer und Hoffmann den Dampfdruck bei 233,25° mit Hilfe der Hertzschen Formel extrapoliert und aus zwei unabhängigen Wertetriplets mit einer Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen den Wert $p = 0{,}223$ gefunden. Ich habe die gleiche Rechnung an zwei unabhängigen Wertetripletts des gleichen Temperaturbereichs durchgeführt, und finde für $t = 233{,}25°$ die Dampfdrucke 0,204 und 0,218. Meine Interpolationsformeln geben die zur Berechnung der Formel nichtbenutzten Werte auf durchschnittlich 1 Proz. wieder. Da der Fehler der Krönerschen Werte im allgemeinen größer

1) A. Kröner, Ann. d. Phys. 40. S. 438—452. 1913.

sein dürfte als 1 Proz., dürften alle vier Werte für den gesuchten Dampfdruck als gleichberechtigt behandelt werden. So ergibt sich für $t = 233{,}25^0$ $p = 0{,}216$ mm Hg. Da ferner die Interpolationsformel der $n\,\varkappa_m$ für 233,25° den Wert $37{,}31 \times 10^{-8}$ ergibt, und zwar wegen der sehr kleinen Extrapolation mit der gleichen Genauigkeit wie das für $t = 232{,}3^0$ gemessene $n\,\varkappa_m$, so berechnen sich aus den gemessenen $n\,\varkappa_m$ folgende Dampfdrucke:

t	p	t	p
190,9	0,046	204,7	0,084
199,2	0,068	232,3	0,211

Der Fehler im Absolutwert dieser Dampfdrucke muß sicher auf 10 Proz. veranschlagt werden, ihre Verhältnisse aber werden höchstens mit einem Fehler von 4—5 Proz. behaftet sein.

b) Das Verhältnis der $n\,\varkappa_m$ im Dublet 3617 und 3612.

Füchtbauer und Hoffmann haben auf Grund einer Reihe von eigenen und anderen Messungen folgendes Seriengesetz vermutet:

Innerhalb der Dublets der Alkalihauptserien verhalten sich die $n\,\varkappa_m$ der langwelligen zur kurzwelligen Linie wie $1 : m$[1]*). wenn $(m\,p)$ der variable Therm der Hauptserie ist.*

An dem Dublet 3617 und 3612 ergeben die beiden Messungen des Verhältnisses, die unabhängig voneinander bei zwei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden, in guter Übereinstimmung die Werte 5,00 und 5,23. Das von Füchtbauer und Hoffmann ausgesprochene Seriengesetz fordert den Wert 5. Der Fehler des einzelnen Wertes muß auf etwa 6 Proz. veranschlagt werden. Die Ganzzahligkeit des Gesetzes kann auf dieser Grundlage natürlich nicht geprüft werden.

c) Vergleich der Linien 3612 und 3877.

Füchtbauer und Hoffmann haben die Linie 3877, die stärkere des nächsten Dublets nach Rot, unter starkem Druck bei $t = 233{,}25^0$ gemessen. Bei der Temperatur $t = 232{,}3^0$ liegt in dieser Arbeit eine Messung der Linie 3612 vor. Die beinahe gleichen Temperaturen gestatten, beide Linien miteinander zu vergleichen unter fast völligem Ausschalten des Dampfdruckes.

1) In der Arbeit von Füchtbauer und Hoffmann wird die Kayser sche Ordnungszahl n zur Darstellung des Gesetzes herangezogen. Dann ist das Verhältnis gegeben durch $1 : (n - 1)$.

Es ergibt sich

$$\frac{A_{3977}}{A_{3612}} = 3{,}44, \qquad \frac{P_{3977}}{P_{3612}} = 3{,}69.$$

Um diesen Vergleich durchzuführen, mußte $n\varkappa_{m_{3612}}$ mit Hilfe der Interpolationsformel für die $n\varkappa_m$ auf $t = 328{,}25^0$ bezogen werden. Es war also eine Extrapolation der $n\varkappa_m$ um nur 1^0 nötig. Da beide Linien sehr gut gemessen sind, ist der Fehler des Resultats mit etwa 5 Proz. zu veranschlagen. Wenn in dieser Arbeit bei den Verhältnissen von A und P stets von einem Vergleich der Linien schlechtweg gesprochen wird, so enthält das die Voraussetzung, daß das Integral $\int_0^\infty n\varkappa\, d\nu$ gegen die Verbreitung der Linie invariant ist. Theoretisch liegt diese Voraussetzung am nächsten, denn sie gestattet die einfachste Behandlung des Problems. Experimentelle Daten, die geeignet wären, über das Verhalten von $\int_0^\infty n\varkappa\, d\nu$ bei Verbreiterung Aufschluß zu geben, fehlen fast völlig. Messungen von Füchtbauer und Hoffmann über die Druckverbreiterung von $\lambda = 4555$ und $\lambda = 4593$ scheinen in kleinem Bereich oben gemachte Annahme zu stützen.

d) Vergleich zwischen den Linien 3612 und 4593.

Auf Grund der Messungen von Füchtbauer und Hoffmann und der Daten dieser Arbeit läßt sich ein Vergleich zwischen den Dublets bei 0,86 μ und 0,89 μ einerseits und dem nächstniedrigen Dublet der Serie bei 0,45 μ andererseits nur durchführen, wenn man eine Extrapolation der Cäsiumdampfdruckkurve über mindestens 50^0 zugrunde legt. Diese Zahlen sind natürlich wesentlich unsicherer als solche, die durch Messung bei gleicher Temperatur der Absorptionsröhre erhalten werden. Ihre Mitteilung erscheint um so weniger gerechtfertigt, als genaue Messungen in dieser Richtung demnächst gemacht werden sollen.

Dagegen ermöglichen die vorhandenen Messungen einen Vergleich der Halbwertsbreiten der Linien 4593 und 3612 unter der Annahme, daß die reine Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite im benutzten Temperaturintervall klein und ν' der Stickstoffdichte proportional ist. Aus der Arbeit von Füchtbauer und Hoffmann entnehme ich für die Halbwertsbreite von $\lambda = 4593$ als Mittel aus drei Messungen den

Wert $\nu'_{4593} = 3{,}79 \times 10''$. Die Messungen sind bei den Temperaturen $T = 148{,}9$ und $144{,}8°$ und dem Stickstoffdruck $p = 1600$ mm Hg ausgeführt. Bei der Stickstoffdichte 0,00267 fand ich bei Temperaturen zwischen 190° und 230°

$$\nu'_{3612} = 2{,}29 \times 10^{13}.$$

Nach Umrechnung unter obigen Voraussetzungen ergibt sich

$$\nu'_{3612} : \nu'_{4593} = 3{,}9 : 1.$$

Die starke Zunahme der Verbreiterung innerhalb der Serie mit der Gliednummer ist geeignet, die Vorstellung zu stützen, daß der Starkeffekt bei der Druckverbreiterung der Linien die wesentliche Rolle spielt.

Die Linienform von $\lambda = 3612$ zeigt durch alle Messungen eine Eigentümlichkeit, die nach den Messungen von Füchtbauer und Hoffmann an 4555 und 4593 noch nicht hervorzutreten scheinen. Während der Abfall der Intensität an der kurzwelligen Seite bis fast in das Minimum hinein vollkommen gleichmäßig verläuft, steigt die Intensitätskurve an der langwelligen Seite zunächst steiler an wie an der kurzwelligen, um erst etwas über der Halbwertsbreite wesentlich flacher zu werden wie der Anstieg an der anderen Seite. Also nur über der Halbwertsbreite zeigt sich bei mir die gleiche Unsymmetrie wie bei Füchtbauer und Hoffmann an dem Dublet bei 0,45 μ, unterhalb der Halbwertsbreite kehren sich die Verhältnisse gerade um (vgl. Fig. 6).

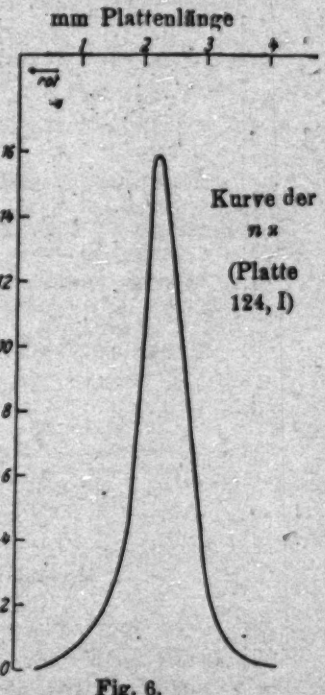


Fig. 6.

Zusammenfassung.

1. Das von Füchtbauer u. Hoffmann ausgesprochene Seriengesetz: „Innerhalb der Dublets der Alkalihauptserien verhalten sich die $n\,x_m$ — die Absorptionsindizes an den Stellen maximaler Absorption — der kurzwelligen zur langwelligen Linie wie $m : 1$, wenn $(m\,p)$ der variable Therm der Hauptserie ist," wird an dem Cäsiumdublet $(5p) - \lambda = 3612$ und 3617 — geprüft und innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt gefunden.

2. Die Absorption der Linie 3612 — der starken Komponente des Hauptseriendublets ($5p$) — wird gemessen und mit Hilfe früherer Messungen mit der Absorption der entsprechenden Komponente ($4p$) verglichen.

3. Einige sehr kleine Dampfdrucke des Cäsiums werden durch Absorptionsmessungen ermittelt.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Füchtbauer unternommen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Dr. Füchtbauer für seine zahlreichen Anregungen und Ratschläge zu danken. Auch Hrn. Professor Dr. Paschen danke ich für das weitgehende Entgegenkommen, mit dem er die Apparate und Mittel des Instituts für die Arbeit zur Verfügung stellte.

(Eingegangen 13. Januar 1921.)

5. *Quantitative Bestimmung der von Kanalstrahlen ausgelösten Elektronenmengen;* *von H. Baerwald.*

1. Quantitative Messungen an der Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen sind bisher fast nur bei der Bestimmung ihrer Geschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverteilung angestellt worden.[1]) Folgende Versuchsanordnung gestattet die Beantwortung der Frage, wieviel Elektronen von einem bewegten atomistischen Teilchen in Gasen oder an Metallen ausgelöst werden, mit derjenigen Genauigkeit, welche unserer Kenntnis von der Zusammensetzung des Kanalstrahles entspricht.

Teil I. Gase.

2. *Versuchsanordnung.*[2]) Durch eine 6 cm lange, dickwandige Kupferkapillare *E* von 1 mm Durchmesser tritt ein Kanalstrahlenbündel unmittelbar in einen Hohlzylinder *A* aus

A Hohlzylinder, Auffänger
B Stab, isoliert
C Schutzzylinder
D Stirnplatte
E Kupferkapillare
F Eisenkathode, geerdet
G Zur Pumpe des Entladungsraumes
H Zur Pumpe des Beobachtungsraumes
J Gaszufluß, Mc Leod
K Zur Batterie oder zum Galvanometer
L Zum Galvanometer

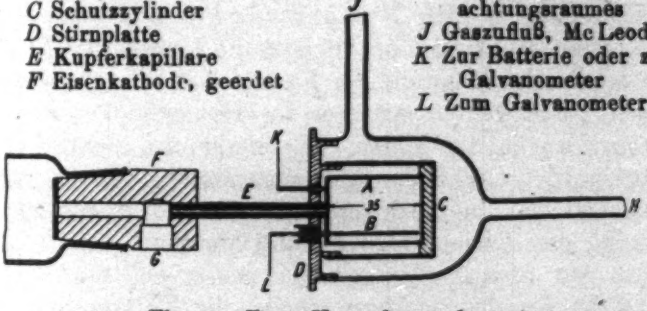


Fig. 1. (Erste Versuchsanordnung.)

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **41**. S. 643. 1913; **42**. S. 1287. 1913; **60**. S. 1. 1919. Eine Berechnung der von einem Kanalstrahlteilchen an Metallen ausgelösten Elektronenzahl gibt A. Gallus. Diss. Freiburg i/B. 1914.

2) Vgl. J. B. Johnson, Phys. Rev. **10**. S. 609. 1917.

Messing von 25 mm innerem Durchmesser und 95 mm innerer Länge. Dieser Auffänger ist isoliert auf den Boden eines Schutzzylinders C aus Messing innen gesetzt und mit ihm zusammen an einer starken Messingplatte D angeschraubt, welche an der Mündung der Kapillaren durch Lötung befestigt ist. Die Platte trägt noch eine Glasglocke, in welche Zu- und Abführung für Gase einmünden. Für freies Durchstreichen der Gase ist durch Löcher in den Metallschutzteilen gesorgt. Die mit Aluminiumstirnfläche versehene Eisenkathode F ist geerdet und mit ihr die Kapillare, Messingplatte und Messingschutzzylinder. Vom isolierten Auffänger dagegen führt durch einen isolierten Stift K die Verbindung nach außen durch die Stirnplatte hindurch. Ein zweiter, von Stirnplatte und Auffänger isolierter Stift B führt, parallel zur Achse und in 9 mm Abstand von ihr, frei in das Innere des Auffängers, kann vom Kanalstrahl also nicht direkt getroffen werden. Der übliche Plattenkondensator ist hier also durch diesen isolierten Stab als die eine, durch den Auffänger als die andere Elektrode ersetzt. Die gesamte Menge der im Gasraum des Auffängers erzeugten Sekundärstrahlung wird ohne Verlust und unabhängig vom Kraftlinienverlauf des Feldes erfaßt. Alle Nachteile des Plattenkondensators kommen in Fortfall. Stab B liegt an einem Drehspulengalvanometer von $5 \cdot 10^{-10}$ Amp/mm Stromempfindlichkeit bei 1 m Skalenabstand, Hohlzylinder A an einer Batterie von 100 Volt abstufbarer Spannung. Legt man durch Umschaltung Stift B und Hohlzylinder A beide an das Galvanometer, so erhält man die gesamte Ladung des Strahles, so, wie er aus der Mündung der Kapillare austritt, unabhängig von allen Vorgängen im Inneren des Hohlzylinders, insbesondere vom Drucke des Gases. Es kann also die Sekundärstrahlung im Zylinderkondensator ohne weiteres mit der Ladung des Primärstrahls in Beziehung gesetzt und damit zur Beantwortung der obigen Frage benutzt werden.[1])

Von der übrigen Versuchsanordnung sei nur die Anwendung der Durchströmungsmethode, die Kühlung mit fester Kohlensäure, die Verwendung einer Gaedeschen rotierenden

1) Über frühere Messungen der Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen in Gasen pro Zentimeter Weg, d. h. also der differentialen Sekundärstrahlung, vgl. R. Seeliger, Phys. Zeitschr. 12. S. 839. 1911. Bezugsgröße ist hier die positive Ladungseinheit des Primärstrahls.

Hg-Pumpe für den Entladungsraum, einer Hg-Dampfstrahlpumpe für den Beobachtungsraum, die Druckmessung mit Mac Leadschem Manometer, die Spannungsmessung durch Funkenstrecke zwischen Messingkugeln von 1 cm Durchmesser hervorgehoben.

3. *Beziehung der Sekundärstrahlung zur Ladungseinheit des Primärstrahls.* — Sei die pro Sekunde in den Auffänger eintretende Gesamtladung des Primärstrahls p, die in positiven Restatomen und negativen Elektronen vorhandene, im Gase sekundär erzeugte Elektrizitätsmenge s, die an der metallischen Rückwand des Auffängers ausgelöste negative Menge S, so wird bei Anlegung positiver Spannung an dem Mantel des Zylinderkondensators $+s$ an die Innenelektrode und damit in das Galvanometer getrieben, bei negativer $-(s+S)$, der Primärstrahl bleibt ohne Einfluß, seine Reflexion ist verschwindend. Tatsächlich ergab negatives Potential einen größeren Ausschlag als positives, der Überschuß nahm mit abnehmendem Druck d zu und verschwand bei höheren. Es wird also s durch positives Potential bestimmt. Sättigung ist im wesentlichen bei 30 Volt erreicht, eine Zunahme von 70—100 Volt nicht mehr zu bemerken. Angelegt sind im folgenden stets 100 Volt positiv. Umschaltung legt Innen- wie Außenelektrode an das Galvanometer und führt zur Messung der Ladung p des Primärstrahls. $q = s/p$ liefert sodann die im Gasraum des Hohlzylinders ausgelöste Zahl von Elektronen, welche einer positiven Ladungseinheit entspricht.

4. *Ausführung der Versuche.* — Zur Beurteilung der Ergebnisse sei kurz folgendes bemerkt. Die Entladungsspannung wird durch den Druck im Gasbehälter und Pumpengang, der Druck im Beobachtungsraum durch den Druck im Gasbehälter, die elektrische, mit dem Thermoelement kontrollierte Heizung der Hg-Dampfstrahlpumpe und die Ganggeschwindigkeit der ihr zur Vorpumpe dienenden Gaedepumpe reguliert. Die Beobachtung beginnt eine Stunde nach Einleitung der Versuche, jeder Wert erfordert etwa 15 Minuten, die Ablesung für p und s selbst dagegen nur eine Minute. Da das Drehspulengalvanometer an offenen Elektroden liegt, seine Spule nicht geschlossen, die Dämpfung gering ist, muß die Ruhelage aus einer ungeraden Anzahl von Umkehrpunkten bestimmt werden.

Die Wahl der Versuchsvariablen, d. h. also des Druckes d

im Beobachtungsraum, und der Entladungsspannung, der Funkenlänge f am Induktor, geschah absichtlich ganz unsystematisch. Neben einen Versuch mit geringster wurde ein solcher mit höchstmöglicher Spannung gesetzt, eine Beobachtung bei höchstem Druck löste eine andere bei ganz geringem Drucke ab. Zwei Koordinatendarstellungen nahmen die gewonnenen Punkte auf. Das eine enthielt q als Funktion von d bei „konstantem" f — $q = \varphi(d)_{f=\text{konst.}}$ —, das andere q als Funktion von f bei „konstantem" d — $q = \varphi(f)_{d=\text{konst.}}$. Unter dem Konstanzbereich wird dabei derjenige verstanden, der die Hälfte der Nachbarbereiche umfaßt. Der Parameter $f = 6$ mm umfaßt also alle Funken von $f = 5{,}5$—$6{,}5$ mm, der Parameter $d = 600 \cdot 10^{-4}$ mm Hg — der Druck ist in Einheiten von 10^{-4} mm Hg genommen —, alle Drucke von $d = 550$—$650 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. So zerfiel die Darstellung des Versuchsgebietes in zwei Gruppen von Einzelbezirken. Das beigegebene Schaubild, welches von diesen Bezirken wiederum mehrere zusammenfaßt — soviele wie ohne Verwischung der funktionellen Zusammenhänge zusammengefaßt werden können —, für $q = \varphi(f)$ sechs, für $q = \varphi(d)$ vier getrennte Bezirke unterscheidet, zeigt deutlich, um welche Beziehungen es sich bei diesen Versuchen handelt. Eine kleine Auswahl von Versuchswerten sind tabellarisch zusammengeordnet. Die Resultate beziehen sich auf Wasserstoffkanalstrahlen, welche in einer Wasserstoffatmosphäre verlaufen.

5. *Ergebnisse.* — Aus dem Schaubild der Fig. 2 liest man folgendes ab:

Bei $q = \varphi(f)$:

a) Mit zunehmender Spannung steigt die Sekundärstrahlungsmenge. Der Anstieg ist anfangs steiler[1]), von 0,5—18 mm Funkenlänge etwas flacher und wesentlich linear.

---

1) Der Grund der Abweichung von der Linearität am Anfang ist nicht klar ersichtlich. Er kann entweder in den Anormalitäten der Absorption (W. Wien, Ann d. Phys. 48. S. 1089. 1915) oder, worin auch diese wurzelt, in der Inhomogenität der Kanalstrahlen gesehen werden.

Daß R. Seeliger (a. a. O.) keine Spannungsabhängigkeit gefunden hat, liegt vermutlich an dem geringen Druckbereich der Versuche. Dieser Bereich — 50 bis $100 \cdot 10^{-4}$ mm Hg — liegt ganz innerhalb der Gruppe 1 unserer $q = \varphi(f)$-Darstellung in Fig. 2 a. Der Anstieg ist hier verhältnismäßig klein.

b) Mit zunehmendem Drucke wächst die Steilheit des Anstiegs.

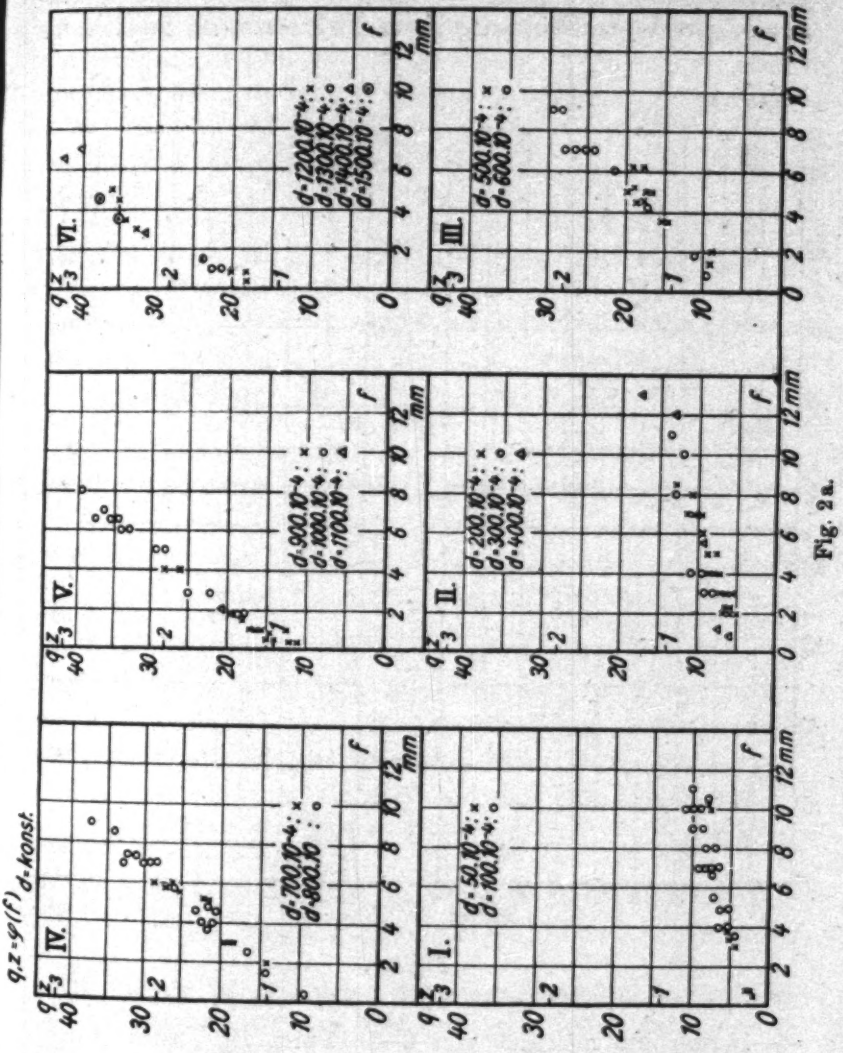


Fig. 2a.

Bei $q = \varphi(d)$:

a) Mit zunehmendem Drucke steigt die Sekundärstrahlungsmenge im Bereich von 0—0,15 mm Hg linear an.

b) Mit zunehmender Spannung wächst die Steilheit des Anstiegs.

Zusammengefaßt lautet das Resultat: Bei H-Kanalstrahlen, welche in einer H_2-Atmosphäre verlaufen, steigt die auf die pro Sekunde in den Auffänger fließende positive Elektrizitätsmenge gerechnete Zahl ausgelöster Elektronen im Bereich von

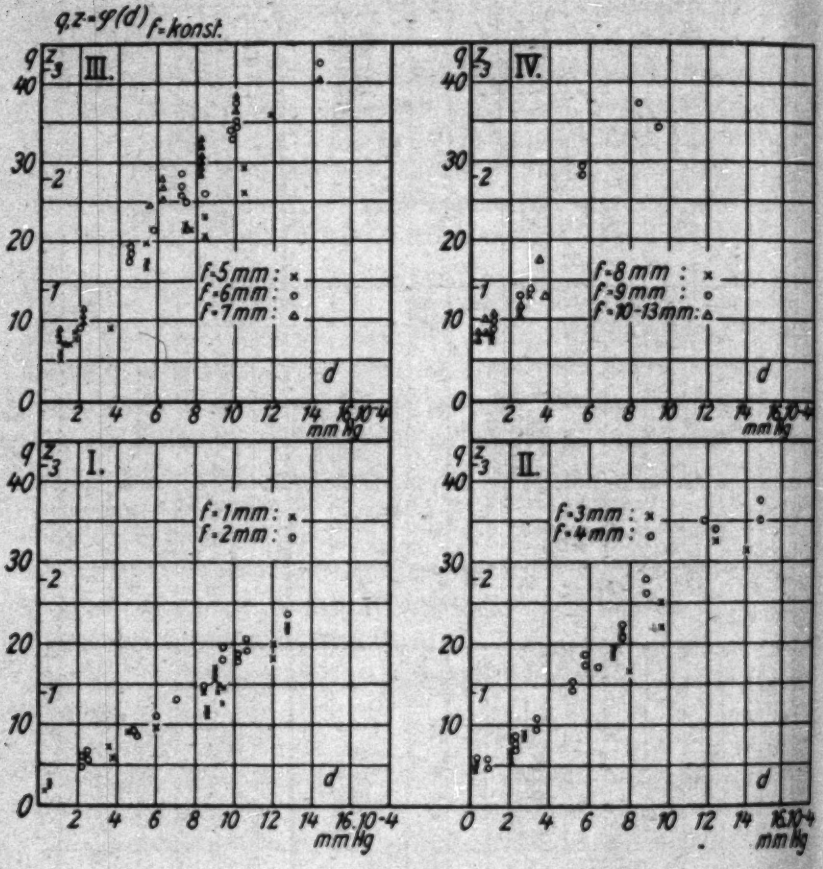


Fig. 2b.

0—13 mm Funken und von 0—0,15 mm Hg-Druck proportional mit letzterem an.

6. *Die Zusammensetzung des Primärstrahls nach Messungen W. Wiens.* — Die Zusammensetzung des Primärstrahls muß bekannt sein, wenn man aus den Ergebnissen auf diejenige Zahl sekundärer Elektronen schließen will, welche von einem

Tabelle 1.

$+ s$ cm	$+ p$ cm	q	$d \cdot 10^4$ mm Hg	f mm
2,5	1,0	2,5	36	0,7
16,0	1,3	12,3	940	1,0
21,5	1,0	21,5	1275	1,0
26,0	4,0	6,5	240	2,0
51,2	2,5	20,4	1060	2,0
22,8	5,3	4,3	28	3,0
28,5	3,2	8,9	280	3,0
61,5	1,8	34,2	1240	3,5
62,8	2,4	26,2	880	4,0
143,0	3,8	37,5	1475	4,5
52,8	6,1	8,7	180	5,0
26,5	3,9	6,8	140	5,5
19,3	0,9	21,4	580	6,0
59,4	1,7	34,7	1000	6,5
196,0	4,9	40	1425	7,0
65,8	5,1	12,9	300	8,0
44,8	1,2	37,3	840	9,0
38,7	3,7	10,5	120	10,0
19,1	1,5	12,7	380	12,0
27,8	1,6	17,4	400	13 0

atomistischen Strahlteilchen ausgelöst werden.[1]) Messungen W. Wiens[2]) ergeben für den Wasserstoffkanalstrahl, wenn er in einen Raum von geringem Druck eintritt, daß die Wirkung auf die Thermosäule um 80 Proz. bei Einschaltung eines die geladenen Teilchen an einer wohldefinierten Stelle beseitigenden Feldes geschwächt wird. Die Energieverteilungskurven zeigen ferner, daß im H-Kanalstrahl die Zahl der positiven Teilchen zu den negativen sich ungefähr wie 10 : 1 verhält. Unter 100 bewegten H-Teilchen sind also etwa 70 neutrale, 27 positive und 3 negative.

7. *Diskussion der Literatur.* Diese Zahlenangaben sind Gegenstand der Diskussion gewesen.[3]) Die eben genannten

1) Daß der Ladungszustand des bewegten atomistischen Teilchens bei der Auslösung sekundärer Elektronen keine Rolle spielt, ist direkt bewiesen (H. Baerwald, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 867. 1912), indirekt aus dem Gleichgewicht des Umladungsvorganges, der photographischen Wirkung und der Erregung der Phosphoreszenz zu folgern.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 27. S. 1034—1035. 1908. — Marx' Handbuch d. Rad. IV. S. 84. Ann. d. Phys. 33. S. 887, 891. 1910. Figg. 6, 23, 24. — Marx' Handbuch d. Rad. IV. S. 44—45.

3) W. Wien, Marx' Handbuch d. Rad. IV. S. 100.

Zahlen sind mit der Thermosäule gewonnen; es ergab sich, daß das Verhältnis der positiven zu den neutralen Teilchen im Umladungsprozeß bei Druckzunahme wächst, von der Geschwindigkeit dagegen wesentlich unabhängig ist. Es sind daher diejenigen Werte genommen, welche bei Eintritt des Strahls in einen Beobachtungsraum geringen Druckes erhalten worden sind.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski[1]) finden dagegen Unabhängigkeit vom Druck und Abhängigkeit von der Geschwindigkeit in dem Sinne, daß das Verhältnis der positiven zu den neutralen Teilchen sich bei Zunahme der Geschwindigkeit im Versuchsbereiche $1{,}8—2{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec sich von 0,45—0,8 verändert, abgesehen von der funktionalen Unstimmigkeit also auch einen erheblich größeren Anteil positiver Teilchen. Die Resultate sind auf photographischem Wege gewonnen. Eine Beurteilung der beiden Methoden wird der Thermosäule das höhere Gewicht zuerteilen müssen. Neuerdings hat denn auch A. Gallus[2]) das Verhältnis der positiven zu den neutralen Teilchen wie 1 : 3 angenommen, was mit obigem im wesentlichen übereinstimmt. Neuere Ausführungen A. Rüttenauers[3]) stützen dagegen wieder die Messungen Koenigsbergers.[4])

8. *Nachprüfung.* — Um sicher zu gehen und zu prüfen, ob die in Nr. 6 gegebenen Zahlen auch in der durch Fig. 1 ge-

1) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37. S. 161. 1912.

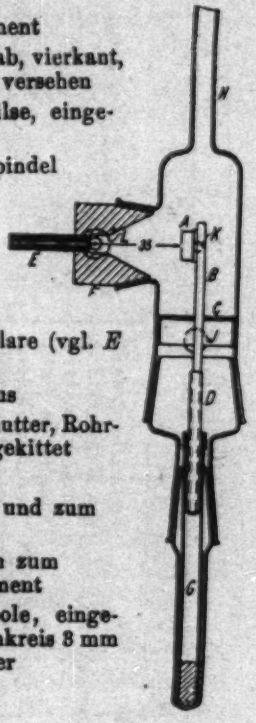
2) A. Gallus, Diss. Freiburg i. B. 1914. S. 12.

3) A. Rüttenauer, Zeitschr. f. Physik 1. S. 385. 1920.

4) *Anm. bei der Korrektur:* Einer freundlichen brieflichen Mitteilung Hrn. Koenigsbergers verdanke ich den Hinweis, daß auf Grund neuerer Untersuchungen der Widerspruch zwischen den oben genannten Messungsergebnissen nur ein scheinbarer ist und als geklärt gelten darf. Die Zahlen Hrn. W. Wiens bestätigen sich überall da, wo die Messung am Gesamtstrahl vorgenommen wird. Bezieht sich die Messung auf einen durch elektrisches und magnetisches Feld ausgesonderten Wasserstoffatomkanalstrahl, so bestätigen sich Hrn. J. Koenigsbergers Ergebnisse. (Vgl. auch die inzwischen erschienene Veröffentlichung A. Rüttenauers, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 267. 1921.) Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch die oben in Nr. 8 gegebene Nachprüfung zu bewerten. Da die Sekundärstrahlung in ihrer Entstehung bei den vorliegenden Messungen durch den Gesamtstrahl definiert ist, so ist auch die Strahlanalyse sinngemäß auf den Gesamtstrahl zu beziehen.

gebenen Anordnung und unter den durch sie definierten Verhältnissen gelten, habe ich eine Nachprüfung der Wienschen Messungen vorgenommen. Da im vorliegenden Falle der Umladungsvorgang im Innern des Auffängers sich abspielte und im Galvanometerausschlag nur der Strahlzustand beim Austritt des Strahles aus der Kapillare zur Geltung kam, dieser aber als unbeeinflußt von den Vorgängen im Beobachtungsraum, also auch als unabhängig vom Druck angesehen werden darf (vgl. Nr. 2), so wurde der Beobachtungsraum hoch evakuiert und das Magnetfeld L möglichst nahe an die Mündung der Kapillaren E gesetzt, seine Stärke so gewählt, daß weitere Erhöhung des Magnetisierungsstromes keine merkbare Änderung am Strom des Thermoelementes A hervorrief. Das Thermoelement war, entsprechend der Tiefe des Auffängers (Fig. 1), 35 mm von der Mündung der Kapillaren entfernt, seine Spaltbreite 0,3 mm. Statt der Stirnscheibe in Fig. 1 wurde der Metallkonus F an die Kapillare angesetzt, im übrigen an der Kathode nichts geändert. Die Fig. 3 und die beigegebene Erklärung macht weitere Ausführungen überflüssig. Die Resultate seien nur kurz tabellarisch angegeben. Als typische Beispiele sind die Reihen für 10, 6, 3 mm Funkenlänge gewählt. Den Beobachtungen bei höherer Spannung kommt das höhere Gewicht zu. Spalte 6, aus 2 und 3 gewonnen, ergibt sofort die neutrale Teilchenzahl in Spalte 7. Die geladenen Teilchen in 8 und 9 verteilen sich so auf die positiven und negativen, wie das Verhältnis der in Spalte 4 und 5 verzeichneten Maximalausschläge in den abgelenkten Bündeln es angibt, also, da die

A Thermoelement
B Führungsstab, vierkant, mit Skala versehen
C Führungshülse, eingekittet
D Schraubenspindel



E Kupferkapillare (vgl. *E* in Fig. 1)
F Messingkonus
G Schraubenmutter, Rohransatz eingekittet
H Gaszufluß
J Zur Pumpe und zum Mc Leod
K Zuführungen zum Thermoelement
L Magnetfeldpole, eingekittet; Stirnkreis 3 mm Durchmesser

Fig. 3.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Funkenlänge mm	Maximalausschläge in cm: Ohne Magnetfeld	Mit Magnetfeld im: unabgelenkten Bündel	positiven Bündel	negativen Bündel	Schwächung durch das Magnetfeld im unabgelenkten Bündel in Proz. des Ausschlages ohne Magnetfeld	Auf 100 Teilchen entfallen: neutrale	positive	negative	Einer positiven Einheit im Hohlzylinder entsprechen die Gesamtteilchenzahlen
10	18,5	12,4	0,70	0,1	33,0	67	30	3	3,70 = 4
6	12,3	8,6	0,45	0,05 (?)	30,1	70	27	3	4,16 = 4
3	8,2	6,0	0,25	—	26,9	73	25	2	4,35 = 4

negativen Beträge etwa 10 Proz. der positiven ausmachen, etwa im Verhältnis 10 : 1. Nunmehr kann durch Spalte 8 und 9 die Angabe der Auffängermessung gewertet und die positive Einheit des Auffängerstromes in Teilchenzahlen umgerechnet werden. Denn da der Überschuß von Spalte 8 gegenüber 9 diejenige Zahl positiver Einheiten angibt, welche 100 Strahlteilchen insgesamt entspricht, so bedeutet eine positive Einheit diejenige Teilchenzahl, welche durch Division von 100 in die Differenz von Spalte 8 und 9 gewonnen wird. Das Resultat gibt Spalte 10.

9. *Ergebnisse.* — Die Ergebnisse stimmen mit den früheren Untersuchungen W. Wiens weitgehend überein. Die Abhängigkeit des Ladungsgleichgewichtes von der Strahlgeschwindigkeit, im anderen Zusammenhange von Interesse, kommt im vorliegenden Falle nicht in Betracht. Denn wenn auch der Prozentsatz positiver Teilchen mit der Geschwindigkeit steigt, so ist diese Zunahme im Variationsgebiet der Versuche so gering, daß trotz der Schwankung im Mittel auf ein positives Teilchen drei andere kommen.[1])

1) Zur Kritik dieses Ergebnisses sei bemerkt, daß die endliche Ausdehnung des ablenkenden Feldes, hier insbesondere die Streuung des

10. *Berechnung der differentialen Sekundärstrahlung.* — Rechnen wir also die in Fig. 2 auf die positive Einheit und die Wegstrecke von 3,5 cm im Auffänger bezogene sekundäre Elektronenzahl q um, so gewinnen wir durch Division mit $4 \cdot 3{,}5 = 14$ die auf ein bewegtes Einzelteilchen von beliebigem Ladungszustand auf 1 cm Wegstrecke entfallende sekundäre Menge z, d. h. die differentiale Sekundärstrahlung. Diese Größe ist in Fig. 2 in der Ordinate rechts neben q angegeben.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7
Entnommen aus Fig. 2a Gruppe	Druck d mm	Funkenlänge f mm	Geschwindigkeit in Volt	Geschwindigkeit in cm/sec	Zahl der Elektronen $Z(d)$	Entsprechend für 760 mm $Z(760)$
V	0,1	1	5000	$1{,}0 \cdot 10^8$	1	$0{,}76 \cdot 10^4$
V	0,1	5	18000	$1{,}9 \cdot 10^8$	2	$1{,}52 \cdot 10^4$
V	0,1	9	25000	$2{,}3 \cdot 10^8$	3	$2{,}28 \cdot 10^4$
II	0,035	13	31000	$2{,}5 \cdot 10^8$	1,2	$2{,}6 \cdot 10^4$

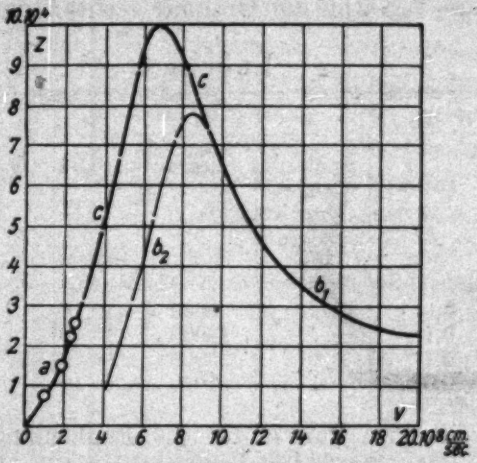
Tab. 3 greift vier Punkte für die Funkenlänge $f = 1, 5, 9, 13$ mm aus Fig. 2a heraus und rechnet die Größen Z in die entsprechenden, für 760 mm Hg gültigen Werte der differentialen Sekundärstrahlung um. In Fig. 4 sind diese Punkte eingetragen (Kurvenstück a). Sie zeigen deutlich den Verlauf der Kurve der differentialen Sekundärstrahlung für Wasser-

Magnetfeldes, welches ursprünglich gewählt war, um auch bei hohen Drucken beobachten zu können und in diesem Falle von Querentladungen eines elektrischen Feldes frei zu sein, den Wert zugunsten des geladenen Strahlbestandteiles beeinflussen wird. Daß hierdurch sehr erhebliche Fehler entstehen, ist unwahrscheinlich. Für den Endzweck der vorliegenden Methode und der mit ihr in dieser Arbeit gewonnenen Werte dürfte die obige Strahlenanalyse genügen.

Die Anwesenheit zahlreicher langsamer Teilchen, welche auf das Thermoelement weniger wirken als die schnellen, kann das Verhältnis der geladenen zu den neutralen Teilchen im Gesamtstrahl gegenüber den mit dem Thermoelement gemessenen Werten ebenfalls etwas verschieben, dürfte aber keinen großen Fehler bedingen. Die schon von den Herren J. Koenigsberger und J. Kutschewski, wie von Hrn. A. Rüttenauer gefundene Geschwindigkeitsabhängigkeit des Verhältnisses der geladenen zu den neutralen Mengen ist jedenfalls real und nicht wesentlich von den eben genannten Fehlermöglichkeiten beeinflußt.

stoff von Atmosphärendruck im Gebiet der Kanalstrahlengeschwindigkeit.

11. *Vergleich mit der α-Strahlen-Ionisationskurve von H. Geiger.*[1]) Nach dem Vorgange von C. Ramsauer[2]) sei die von H. Geiger für α-Strahlen gegebene Ionisationskurve so umgerechnet, daß sie als Funktion der Geschwindigkeit aufgetragen werden kann. Luft und Wasserstoff machen dabei



Differentiale Sekundärstrahlung atomistischer Primärstrahlen aller Geschwindigkeiten
(H-, He-Strahlen in Wasserstoff, Luft).
a Gebiet der Kanalstrahlen.
b_1 Gebiet der α-Strahlen. (Sicherer Teil.)
b_2 Gebiet der α-Strahlen. (Unsicherer Teil.)
c Korrigierter Übergang.
Fig. 4.

einen wesentlichen Unterschied in der Höhe der Ordinaten, insbesondere des Maximums, wie des Charakters des ganzen Kurvenverlaufes nicht aus.[3]) Es ergibt sich Kurve $b_1 b_2$ mit einem Maximum bei $8{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec Geschwindigkeit, einer Höhe von etwa $Z = 7{,}8 \cdot 10^4$ Elektronen pro Zentimeter Wegstrecke und unbestimmtem Auslauf gegen 0 hin.

Die Verlängerung des Kurvenstückes a der Kanalstrahlen würde sich nicht gut mit dieser Lage des α-Strahlenmaximums der Kurve $b_1 b_2$ vereinigen lassen, und da die differentiale

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. 82. S. 486. 1909; 83. S. 505. 1910.
2) C. Ramsauer, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 9. S. 515. 1912.
3) Vgl. E. Rutherford, Marx' Handbuch d. Rad. II. S. 117.

Sekundärstrahlung der bewegten H- und He-Atome sich größenordnungsmäßig nicht unterscheiden wird, so darf der Grund darin gesehen werden, daß der Auslauf b_2 der α-Strahlen-Ionisationskurve Geigers, ihr Übergang in die Kurve der differentialen Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen eine Unvollkommenheit aufweist.

Nun ist die differentiale Sekundärstrahlung von Elektronenstrahlen von den Messungen P. Lenards, W. Kossels und Fr. Mayers her sehr gut bekannt.[1]) Es steht fest, daß das Maximum dieser in Funktion der Primärgeschwindigkeit aufgetragenen Kurve bei 130 Volt oder $6{,}8 \cdot 10^8$ cm/sec liegt. Nehmen wir an, daß die Abhängigkeit der differentialen Sekundärstrahlung von der Geschwindigkeit bei Elektronen und atomistischen Teilchen die gleiche ist — was C. Ramsauers Ausführungen (a. a. O.) wahrscheinlich machen —, daß also das Maximum der α-Strahlen-Ionisationskurve Geigers in Wahrheit nicht bei $8{,}5 \cdot 10^8$, sondern bei $6{,}8 \cdot 10^8$ cm/sec liegt, so würde dies zu einem sehr guten Zusammenschluß der α-Strahlenkurve mit dem Kanalstrahlenkurvenstück führen.

Fraglich bleibt die Art, in der die Lücke zwischen beiden Gebieten zu schließen ist. Sieht man sich die Teilchenzahlkurve Geigers daraufhin an, so bemerkt man, daß der starke Abfall dieser Kurve gerade an der Stelle des durchlaufenen Weges beginnt, welche dem Maximum der Sekundärstrahlung entspricht. Die Werte vor dem Maximum werden also im wesentlichen richtig gemessen sein; die Werte hinter dem Maximum — dieses mit eingeschlossen — werden infolge Teilchenzahlverminderung zu klein ausgefallen sein. Bei einer Korrektur der Geigerschen Kurve dürfen wir also nicht etwa das Maximum von $8{,}5 \cdot 10^8$ bis $6{,}8 \cdot 10^8$ cm/sec hin verbreitern, sondern müssen, dem Kurvenzuge von $20 \cdot 10^8$ bis etwa $9 \cdot 10^8$ folgend, bis zu einem Maximum emporsteigen, welches bei $6{,}8 \cdot 10^8$ liegt. Über die Größe dieses Maximums fehlen die Anhaltspunkte, doch wird die Annahme von $Z = 10^5$ nicht weit von der Wirklichkeit entfernt liegen (Kurvenstück c).

Die Art des Abfalles von diesem Maximum gegen 0 hin, welche die α-Strahlenbeobachtung gar nicht mehr geben kann,

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918. S. 145 und Tafel VII. Ebendort weitere ausführliche Literaturangaben und Kritik.

ist dann durch den Kurvenansatz a im Gebiet der Kanalstrahlen vorgeschrieben.

Wir dürfen auf Grund des Gesagten annehmen, in dem aus drei Teilen zusammengesetzten Kurvenzuge der Fig. 4 den Zusammenhang wiedergegeben zu haben, welcher die Abhängigkeit der differentialen Sekundärstrahlung atomistischer bewegter Teilchen von der Primärgeschwindigkeit 0 bis $2 \cdot 10^9$ cm/sec beherrscht. (Geltend für Luft, Wasserstoff.)

12. *Differentiale Sekundärstrahlung bei Sauerstoff-Kanalstrahlen.* — Die im Vorangegangenen besprochene Methode, die differentiale Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen in Gasen zu bestimmen, setzt neben die Auffängermessung die Kenntnis der Ladungsverteilungskurve der Primärstrahlenteilchen. Ohne die letztere ist eine genaue Charakterisierung der differentialen Sekundärstrahlung unmöglich.

Ich habe in Vorversuchen mit Plattenkondensator von 3 mm Abstand und 30 mm Länge bei vorgeschalteter Blende und dahintergelegtem Auffänger — Versuche, die den obigen an Genauigkeit nachstehen und mehr qualitative Bedeutung haben — Wasserstoffstrahlen auf Wasserstoff, dann auf Sauerstoff wirken, endlich Sauerstoffstrahlen in Sauerstoff verlaufen lassen. Die Größe $q = s/p$ (Nr. 3) stimmte bis auf Abweichungen, die der geringeren Genauigkeit der Plattenkondensatormessung zuzurechnen sind, mit obigen Werten überein, wenn es sich um H-Kanalstrahlen in H_2- oder O_2-Atmosphäre handelte. O-Strahlen in O_2-Atmosphäre ergab dagegen vier- bis sechsmal höhere Beträge für q. Da nun die negativen Teilchen im Sauerstoffstrahl neben den positiven einen sehr viel größeren Prozentsatz ausmachen und stark von der Kühlung abhängen[1]), so ist die größere Wirksamkeit in bezug auf q noch keineswegs maßgebend für die differentiale Sekundärstrahlung, welche auf das einzelne O-Teilchen des Primärstrahles bezogen wird. Es bedarf der Ladungsverteilungskurve, um von q auf diese letztere, auf die Größe Z schließen zu können. Die vorliegende Arbeit, die sich das Studium der Verhältnisse bei Wasserstoff als Hauptbeispiel zum Ziel setzte, ist auf genauere und vollständige Messung der Sauerstoff-Sekundärstrahlung nicht eingegangen.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**. S. 892. ff. 1910.

13. *Durchquerung und Reflexion als Ursache der Sekundärstrahlung.*[1]) — Die Sekundärstrahlung setzt für Elektronenstrahlen in Wasserstoff bei 11 Volt, entsprechend $2 \cdot 10^8$ cm/sec Lineargeschwindigkeit ein. Hier beginnen die Durchquerungen. Reflexionen tragen bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen zur Sekundärstrahlung nichts bei. Nehmen wir nun an — was die Beobachtungen an α-Strahlen rechtfertigen (C. Ramsauer, a. a. O. S. 522) —, daß die Grenze zwischen Durchquerung und Reflexion bei atomistischen Strahlen an derselben Stelle liegt, so würden bei Wasserstoffstrahlen in Wasserstoff zu Spannungen oberhalb 20000 Volt Durchquerungen, unterhalb dieser Grenze Reflexionen gehören. Die obigen Versuche gehen etwa von 0,8—18 mm Funkenlänge, entsprechend $4{,}5 \cdot 10^7$ bis $2{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec Lineargeschwindigkeit. Die 20000 Voltgrenze würde bei 6 mm Funken liegen. In den Punktfolgen der Fig. 2 ist hier keine Abweichung von der Gleichmäßigkeit des Aufstieges zu bemerken. Wohl dürfen die Punkte im Bereich 9—13 mm Funken wegen des ungünstigen Größenverhältnisses zwischen s und p nicht mit dem gleichen Gewicht belegt werden, wie die Werte für q bei geringeren Funkenlängen, aber gerade in der Gegend von $f = 6$ mm war die Beobachtung sicher und zuverlässig, die Übereinstimmung an verschiedenen Tagen vorzüglich. Es unterliegt keinem Zweifel, daß, wenn bei $f = 6$ mm ein Wechsel im Mechanismus der Elektronenauslösung stattfindet, dieser Wechsel keine Ausprägung in der differentialen Sekundärstrahlung findet.[2])

14. *Zur kinetischen Theorie der positiven Strahlen von P. Lenard.*[3]) — Eine Folgerung der kinetischen Theorie P. Lenards bezieht sich auf die differentiale Sekundärstrahlung. Die Anwendung der Überlegungen auf die Mes-

1) Vgl. hierzu C. Ramsauer, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 9. S. 515. 1912.

2) Daß im normalen Geschwindigkeitsbereich der Kanalstrahlen Vorgänge der Durchbringung einerseits, der Reflexion und Streifung andererseits nebeneinander vorkommen, die Geschwindigkeit von rund $2 \cdot 10^8$ cm/sec sich also tatsächlich an der Grenze beider befindet, zeigt die Messung der freien Weglänge durch Umladung (W. Wien, Ann. d. Phys. 39. S. 528. 1912) und durch Absorption (W. Wien, Ann. d. Phys. 48. S. 1089. 1915). Erstere liefert Werte in Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie; die Resultate der letzteren übertreffen sie zum Teil um das Hundertfache.

3) P. Lenard, Heidelb. Ber. 1913. Abh. 4.

sungen von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[1]) führt zu der Folgerung, daß im Bereich reflektierender Zusammenstöße ein Maximum der differentialen Sekundärstrahlung existiert, dem nach einem Minimum an der Grenze zur Durchquerung das in der α-Strahlenkurve gelegene zweite Maximum folgen sollte.

Ein Minimum in der Gegend von $f = 6$ mm besteht sicher nicht. Eine Senkung der Werte an der Grenze $f = 9$—12 mm ist nicht feststellbar, ist auch nicht wahrscheinlich, da man sich hier schon sicher in dem Gebiet streifender Durchquerung befindet. Die photographische Methode, welche schon vorher (Nr. 7) gegenüber der thermoelektrischen in Zweifel zu ziehen war, ist nicht sicher genug, um Schlüsse wie die obigen genügend zu stützen.

15. Eine Anormalität in der Mengenkurve ist auch bis zu geringsten Primärgeschwindigkeiten herab nicht aufzufinden. Ich ließ von einer rotglühenden Wolframdrahtanode in Wasserstoffatmosphäre bei Drucken von 0,05—0,005 mm Hg ein Bündel positiver Teilchen durch eine Blende hindurch einen 8 cm langen Plattenkondensator von 8 mm Abstand passieren und sich in einem Hohlzylinder fangen. Es ergab sich von Anbeginn der Sekundärstrahlung an, bei etwa 50 Volt Primärgeschwindigkeit, bis hinauf zu 15000 Volt entsprechend $1{,}7 \cdot 10^8$ cm/sec Lineargeschwindigkeit eine ununterbrochene Zunahme der Sekundärstrahlung, etwa im Sinne einer Exponentialfunktion.[2])

Mithin darf ausgesprochen werden, daß die Sekundärstrahlung atomistischer Primärstrahlen, von der Primärstrahlengeschwindigkeit $v = 0$ beginnend, bis $v = 2 \cdot 10^8$ cm/sec durch Reflexion und Streifung, von hier an durch Durchquerung ausgelöst, sich ununterbrochen bis $v = 6{,}8 \cdot 10^8$ cm/sec zu einem Maximum erhebt, um von hier aus bis zu den höchsten

1) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37. S. 161. 1912.

2) Die Beobachtungen wurden mit Elektrometer angestellt, die beschleunigende Spannung lieferte eine Influenzmaschine. Meine Anordnung stand der von E. v. Bahr und J. Franck (Verh. d. D. Phys. Ges. 16. S. 57. 1914) an Empfindlichkeit nach. Daß eine feste Grenze gegen die Primärgeschwindigkeit Null hier nicht besteht, ist für Gase von E. v. Bahr und J. Franck nachgewiesen, für Metalle im Vakuum von mir bestätigt worden (Ann. d. Phys. 60. S. 1. 1919).

bekannten Geschwindigkeiten von etwa $v = 2 \cdot 10^9$ cm/sec wieder abzufallen.

Der Mechanismus dieses Vorganges, das Zustandekommen des Optimums der differentialen Sekundärstrahlung bei Durchquerung ist zuerst von C. Ramsauer (a. a. O. S. 526) im Sinne des Atommodells gedeutet worden, welches wir heute als das Bohr-Kosselsche kennen. Ein Optimum der Reflexion würde, da hier der Mechanismus des Atominneren nicht in Frage käme, neue und anders geartete Hilfsvorstellungen nötig machen.

16. *Die Elektronenkonzentration der Sekundärstrahlung im Gase.* — Eine Berechnung der Elektronenkonzentration auf Grund der obigen Versuche ergibt in runden Zahlen durchgeführt[1]) folgendes:

Aus Fig. 2 bzw. Tab. 1 entnehmen wir, daß bei einer Funkenlänge von $f = 5$ mm, einem Drucke von rund: $d = 1000 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, die differentiale Sekundärstrahlung $Z = 2$, der Ausschlag am Galvanometer — Skalenabstand 2 m — für den Primärstrom $p = 1{,}2$ cm betrug. Für die Zahl ruhender Gasmolekel im Kubikzentimeter haben wir:

$$N_{\text{ruhend}} = 35 \cdot 10^{-14}.$$

Für die Zahl der bewegten Teilchen ist anzusetzen:

1 mm Ausschlag (vgl. Nr. 2) bedeutet bei 2 m Skalenabstand:

$$2{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ Amp.}$$

12 mm bedeuten: $30 : 10^{-11}$ Mengeneinheiten (elektromagnet.)

9 „ (elektrostatisch)

Daher gehen:

$$\frac{9}{4{,}77 \cdot 10^{-10}} = 19 \cdot 10^9$$

positive Strahlteilchen pro Sekunde durch den Querschnitt der Kapillaren von 0,78 qmm.

Insgesamt gehen: $4 \cdot 19 \cdot 10^9 = 76 \cdot 10^9$ Atome durch denselben Querschnitt.[2])

---

1) Die Komplikation des Entladungsvorganges bringt es mit sich, daß die Intensität des Kanalstrahls mit zunehmender Spannung bis etwa 7 mm Funken steigt, dann wieder sinkt (H. Baerwald, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**. S. 789. 1914). Diese Inkonstanz rechtfertigt die Wahl eines Beispiels aus dem günstigsten Bereich der Entladungsspannung, als welcher die Gegend des Intensitätsmaximums des Primärstrahls, $f = 5$–7 mm, anzusehen ist.

2) Bei dieser Rechnung ist der Anteil der negativen Teilchen vernachlässigt.

Durch einen Querschnitt von 1 ccm gehen also pro Sekunde rund: $N_{\text{bewegt}} = 10^{13}$.

Von diesen werden im Kubikzentimeter pro Sekunde erzeugt:

$$N_{\text{Sekundäre Elektronen}} = 2 \cdot 10^{13}.$$

Mithin kommen:

auf ein bewegtes Atom rund 950 ruhende Molekel,
auf ein sekundäres Elektron 180 ruhende Molekel.

17. *Der Umladungsmechanismus.* — Mit diesem, die Verhältnisse größenordnungsmäßig kennzeichnenden Beispiel ist gesagt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes des bewegten Atoms mit einem ruhenden Molekel etwa 200mal größer ist als die Wahrscheinlichkeit einer Begegnung mit einem freien Elektron. Die Theorie der Umladung im Kanalstrahl wird dies zu berücksichtigen und unter Beachtung der Geschwindigkeitsverhältnisse der sekundären Elektronen, deren Hauptmenge im Geschwindigkeitsintervall 0—2 Volt oder 0 bis 10^8 cm/sec liegt — also in demselben Bereich wie die primären Kanalstrahlen —, den Mechanismus aus dem Zusammenstoß des Strahlteilchens mit ruhenden Molekeln, nicht mit freien Elektronen abzuleiten haben.[1])

Da in Wasserstoff bei 0,1 mm Hg die freie Weglänge etwa 0,135 cm ist, so hat das bewegte Teilchen auf 1 cm Wegstrecke 7—8 Zusammenstöße. Das Teilchen könnte also im Höchstfalle viermal positiv und viermal neutral werden. Die Tatsache, daß bei diesen 8 Stößen nur 2 sekundäre Elektronen ausgelöst werden, führt ebenfalls zu dem Schluß, daß Umladung und Sekundärstrahlung zwei nebeneinander hergehende Stoßvorgänge sind, die aber nicht einen gemeinsamen Mechanismus sich wechselseitig bedingender Einzelglieder ausmachen.[2]) (Über

1) Vgl. hierzu: P. Lenard, Kinetische Theorie der positiven Strahlen. Heidelberger Ber. 1913. Abh. 4. S. 5. Grundannahme 3. — W. Wien, Ann. d. Phys. 39. S. 528. 1912. — Marx' Handbuch d. Rad. IV. S. 89, 101.

2) Ein ähnlich lockerer Zusammenhang besteht zwischen Umladung bewirkenden und Lichtemission erregenden Stößen. Da die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen bei einer Strahlgeschwindigkeit von rund 10^8 cm/sec durchschnittlich $1{,}35 \cdot 10^{-8}$ sec. beträgt, so würde bei einer Dämpfungskonstante von $2\alpha = 6 \cdot 10^7\,\text{sec}^{-1}$ (W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 629. 1919) die durch Stoß erregte Lichtintensität im Augenblick des nächsten Stoßes, um noch nicht 10 Proz. abgeklungen sein. Das ungestörte Aus-

diesen Prozeß bei Elektronenstrahlen vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. S. 188. Abschnitt b.)

Teil II. Metalle im Vakuum.

18. *Methode.* — Die in Teil I angegebene Methode, die Sekundärstrahlungsmenge in Gasen quantitativ zu bestimmen, läßt sich ohne weiteres auf die von Kanalstrahlen an Metallen im Vakuum ausgelösten Elektronenmengen anwenden. Der Gaszufluß zum Beobachtungsraum der Fig. 1 wurde abgestellt und dieser mittels Hg-Dampfstrahlpumpe auf $1—2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gehalten. Da die freie Weglänge bei diesem Druck etwa 1 m ist, so war der Beobachtungsraum praktisch gasfrei. Sonst ist alles wie vorher: Gemessen wird der positive Strom p der Primärstrahlen, wenn Hohlzylinder und Stabelektrode gemeinsam am Galvanometer liegen, ferner der negative Strom s, wenn der Hohlzylinder auf -100 Volt gebracht, die Stabelektrode mit dem Galvanometer verbunden war. Positive Spannung ergab keinen Ausschlag. Gasreste kamen also nicht in Betracht. Auch die Reflexion der Kanalstrahlen machte sich nicht bemerkbar.

Tabelle 4.

$-s$ cm	$+p$ cm	q	f mm
1,2	0,15	8,0	0,1
3,3	0,3	10,0	0,3
26,4	2,1	12,5	0,8
35,8	2,6	13,8	1,0
27,6	1,8	15,3	1,5
69,5	4,4	15,8	2,0
86,8	4,9	17,7	3,5
89,6	4,8	18,7	4,2
81,7	4,2	19,5	5,2
84,8	4,2	20,2	6,0
80,4	3,8	21,1	7,5
56,3	2,6	21,6	9,0
62,1	2,8	22,2	10,0
55,2	2,6	21,2	11,0
49,2	2,3	21,3	12,0

schwingen des zur Lichtemission erregten Atoms ist für obigen Fall im Kanalstrahl also ein verhältnismäßig seltenes Ereigniz. (Vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. **39**. S. 543. 1912. — Marx' Handbuch d. Rad. IV. S. 155 bis 159.)

Fig. 5 und Tab. 4 — letztere auswahlsweise — geben die Resultate. q ist wieder die auf eine positive Einheit des Primärstrahles bezogene negative sekundäre Elektrizitätsmenge. Division durch 4 (vgl. Nr. 9 und 10) ergibt die von einem einzelnen Primärstrahlteilchen aus dem Metall befreite Anzahl von Elektronen z.

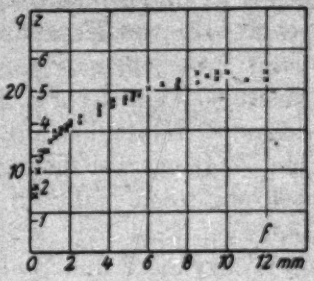


Fig. 5.

19. *Ergebnis.* — Die von einem Strahlteilchen ausgelöste Zahl von Elektronen z steigt anfangs bei zunehmender Primärgeschwindigkeit rasch an, ist bei $f = 0{,}1$ mm oder 300 Volt schon ungefähr 2, wächst von $f = 1$ mm oder 5000 Volt an langsamer und bleibt von $f = 6$ mm oder 20000 Volt an praktisch konstant zwischen 5 und 6 stehen.

Dieser Charakter der Punktfolge erklärt sich hauptsächlich aus zwei Momenten:

a) *Die Biegung der Kurve.* Ihr anfangs schnellerer, später langsamer Anstieg entspricht der Tatsache, daß bei zunehmender Spannung nicht alle Strahlteilchen gleichmäßig beschleunigt werden. Die Inhomogenität des Kanalstrahles nimmt zu, der Hauptteil bleibt bei kleineren Geschwindigkeiten stehen und nur ein verhältnismäßig geringer Teil entspricht der höheren Beschleunigung.[1])

b) *Der Grenzwert der Kurve.* Die Biegung geht in einen Grenzwert über. Die Elektronen können nur aus geringer Tiefe aus dem Metall austreten. Gelangen schnellere Kanalstrahlteilchen selbst in größere Tiefen, so bedeutet doch diese Überschreitung der „Grenzdicke des Elektronenaustritts" keinen Zuwachs an Sekundärstrahlung.[2])

1) Beleg dafür sind sowohl die Analysen der Zerlegung im elektrischen und magnetischen Felde, wie die des Dopplereffektes.

2) Vgl. hiermit A. Gallus, Diss. Freiburg i. B. 1914. S. 12.

20. *Zusammenfassung.*

1. Die hier gegebene Methode quantitativer Bestimmung der von Kanalstrahlen ausgelösten Elektronenmengen ermittelt die auf ein primäres Strahlteilchen entfallende Anzahl sekundärer Elektronen. Sie besteht aus zwei Teilen:

Erstens wird die Sekundärstrahlungsmenge auf die Einheit der im Primärstrahl sekundlich transportierten Elektrizitätsmenge bezogen. Dies geschieht in einem Hohlzylinder, welcher bei Umschaltung als Auffänger und als Zylinderkondensator mit exzentrisch gelagerter Innenelektrode gebraucht werden kann. Der Primärstrahl tritt direkt, ohne Zwischenstrecke, in den Hohlzylinder ein (Nr. 2—4).

Zweitens wird der Strahl durch Feldzerlegung an der Stelle des Austritts aus der Kathodenkapillare analysiert und durch diese Analyse die Zahl der Primärstrahlteilchen gefunden, welche der Ladungseinheit im Primärstrahl entspricht (Nr 6 bis 9).

2. Die Methode wird für Gase hauptsächlich auf Wasserstoff, für Metalle im Vakuum auf Messing angewandt. Für Gase ergibt sich:

a) Eine Zunahme der differentialen, d. h. pro Zentimeter Wegstrecke gerechneten Sekundärstrahlungsmenge proportional dem Druck. (Nr. 5.)

b) Eine Zunahme der differentialen Sekundärstrahlungsmenge mit der Entladungsspannung der Primärstrahlen. (Nr. 5.)

c) Die auf Atmosphärendruck umgerechnete differentiale Sekundärstrahlung der Wasserstoffkanalstrahlen fügt sich gut in die α-Strahlen-Ionisationskurve ein, wenn deren Maximum an dieselbe Stelle verlegt wird, an der sich das Optimum der Elektronensekundärstrahlung befindet ($6{,}8 \cdot 10^8$ cm/sec). (Nr. 10 und 11.)

d) Im Bereich von 0—13 mm Funkenlänge oder 0 bis 31000 Volt oder 0—$2{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec Lineargeschwindigkeit ist der Übergang von Reflexion zur Durchdringung bei $f = 6$ mm Funkenlänge oder 20000 Volt oder $2{,}0 \cdot 10^8$ cm/sec Lineargeschwindigkeit an der Sekundärstrahlung nicht erkennbar. (Nr. 13—15.)

e) Die Konzentration der sekundären Elektronen im Gasraum ist gering. Bei einem Druck von 0,1 mm Hg kommen auf ein Elektron rund 200 Gasmolekel. (Nr. 16.)

f) Die geringe Elektronenkonzentration wie die im Vergleich zur Sekundärstrahlung bewirkenden etwa viermal höhere Gesamtstoßzahl bedingt eine Umladungstheorie, welche die Neutralisierung des positiven Strahlteilchens nicht auf den Zusammenstoß zwischen bewegtem Atom und sekundärem Elektron, sondern auf den Stoß zwischen bewegten Atom und ruhenden Molekel gründet. (Nr. 17.)

3. Bei Metallen im Vakuum steigt die Menge der Sekundärstrahlung mit der Primärgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert an, welcher hauptsächlich durch die für den Elektronenaustritt aus dem Metall bestehende Grenzdicke vorgeschrieben ist. Dieser Grenzwert ist für Wasserstoffkanalstrahlen und Messing 5—6 Elektronen pro Primärstrahlteilchen. (Nr. 19.)

Für Bewilligung von Beihilfe aus Mitteln der Fuhrschen Stiftung und der Ernst Ludwig-Hochschulgesellschaft habe ich zu danken.

Darmstadt, Januar 1921.

(Eingegangen 27. Januar 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Art[illegible]

Werkstätten [illegible]

Spezialfabrik von [illegible]

[illegible]

Rotierende [illegible]

System Pfeiffer, D.R.P.

[illegible]

Vakuummeter a. Notiz, mit [illegible] Ablesung, D.R.P. [illegible]

Gerryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. [illegible]

Alle Arten von Luftpumpen

Trockene rotierende Luftpumpen

Trockene Schieber-luftpumpen

Quecksilberluftpumpen aller Systeme

[illegible]

Eigene Spezial-Fabrikation von [illegible] von 4-[illegible]

[illegible]

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung

Alle [illegible]

1921. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Über die Zinksulfidphosphore;* *von Rudolf Tomaschek.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Einer vollkommenen Beherrschung der Phosphoreszenzerscheinungen des Zinksulfids stellte sich bei den recht zahlreichen hierüber schon veröffentlichten Untersuchungen der Umstand entgegen, daß zu den Versuchen bisher fast ausschließlich käufliche Präparate verwendet wurden, über deren Zusammensetzung, Metallgehalt, Bereitungsweise u. a. man nur auf Vermutungen angewiesen war und die daher bei einiger Vorsicht wohl geeignet waren, die einzelnen Banden und ihre Eigenschaften erforschen zu lassen, wie dies von Hrn. Lenard[1]) getan worden ist, die jedoch zu einer exakten Bearbeitung des Gebietes, wie sie bei den Erdalkaliphosphoren mit Hilfe der von Lenard ausgearbeiteten Methoden erfolgt ist, nicht ausreichen. Ein Fortschritt ist hier nur möglich, wenn es gelingt, wohldefinierte Zinksulfidphosphore in gut wiederholbarer Weise leicht herzustellen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, zunächst unter Verbesserung der früheren Methoden[2]) einen einfachen, sicher wirksamen Weg zur Herstellung anzugeben. Danach konnte auch zuverlässig der Einfluß der einzelnen Präparationsfaktoren untersucht werden, wodurch die Darstellung gut definierter, auch für quantitative Untersuchungen brauchbarer Zinksulfid-

1) P. Lenard, „Über Lichtemission und deren Erregung". Heidelberg. Akad. 1909, A, 3. S. 11; Ann. d. Phys. 31. S. 652. 1910; vgl. ferner namentlich „Über Ausleuchtung und Tilgung III". Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 56 ff.

2) T. Sidot, Compt. rend. 63. S. 188. 1866; A. Verneuil, Compt. rend. 107. S. 1101. 1888; Ch. Henry, Compt. rend. 115. S. 505. 1892; K. A. Hofmann und W. Ducca, Berlin. Berichte 37. S. 3407. 1904; Mc. Dougall, W. Stewart u. R. Wright, Journ. Chem. Soc. London 111. S. 663. 1917.

phosphore mit gewünschten reproduzierbaren Eigenschaften ermöglicht ist.

Daran anschließend wird die Untersuchung der dabei aufgefundenen Banden und ihrer Eigenschaften durchgeführt.

Ausgangsstoffe. — Frühere Untersuchungen, die den Einfluß verschiedener Schwermetalle auf die Phosphoreszenz des „Zinksulfides" erforschen wollten, hatten durch die einander oft widersprechenden Ergebnisse genügend gezeigt, daß hier, wie es bei den Erdalkaliphosphoren längst nachgewiesen ist, eben die Schwermetallspuren das Ausschlaggebende für die Phosphoreszenz sind, und daß somit auch bei den Zinksulfidphosphoren ohne äußerste chemische Reinheit nichts Brauchbares zu finden ist.

Die Herstellung des für die vorliegenden Versuche benutzten Zinksulfids geschah auf folgende Weise:

Käufliches Zinksulfat wird in Wasser gelöst (1 : 10), mit etwas Salpetersäure[1]) versetzt und in der Wärme Schwefelwasserstoff[2]) eingeleitet, bis eine gleichmäßige starke Trübung von Zinksulfid eingetreten ist. Die nach einiger Zeit filtrierte, vollkommen klare Lösung wird, mit etwas konz. Salpetersäure versetzt, einige Zeit im Sieden erhalten. Dann wird mit Ammoniak abgestumpft bis ein Niederschlag auszufallen beginnt. Dieser, meist schmutzig gefärbt, wird abfiltriert und das vollkommen klare Filtrat nach Zusatz von etwas Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion mit 2 Volt und ungefähr 0,1 Weber[3]) in der Wärme, gegebenenfalls unter Durchleiten von Luft, zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die filtrierte Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, dann genügende Zeit stehen gelassen und filtriert. In das erwärmte Filtrat wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das nach einiger Zeit heiß filtrierte Zinksulfid wird solange mit heißem destillierten Wasser gewaschen, bis es trüb durch das Filter zu gehen beginnt. Nach dem Trocknen bildet es ein rein weißes, staubiges Pulver. Es zeigt bei Luftabschluß geglüht keine sichtbare Phosphoreszenz und wurde für die folgenden Versuche fast ausschließ-

---

1) Da Chloride auf die Phosphoreszenz einen großen Einfluß haben, vermeide man den Zusatz von Salzsäure.

2) Erzeugt aus Schwefeleisen und Salzsäure und in üblicher Weise gereinigt und filtriert. Besonders empfehlenswert ist wohl der neuerdings von E. Tiede und A. Schleede (Berlin. Berichte 53. S. 1723. 1920) gegebene synthetische Weg.

3) 1 Weber = 1 Amp.; vgl. P. Lenard, Heidelberg. Akad. 1917, A, 7, S. 12; Elektrotechn. Ztschr. 1919, Heft 10.

lich benutzt. — Für Material zu gröberen Versuchen kann die Elektrolyse fortgelassen werden, doch zeigt das auf letztere Weise erhaltene Zinksulfid, auf Phosphore verarbeitet, eine, wenn auch schwache, so doch merkliche Phosphoreszenz, vor allem von Kupfer.

Die anderen zur Verwendung kommenden Stoffe waren ebenfalls sorgfältig, meist auch elektrolytisch gereinigt und durch Zusammenglühen mit Erdalkalisulfiden, deren Phosphoreszenz dann untersucht wurde, auf Reinheit geprüft.

Darstellungsmethode der Phosphore. — Von den bisher veröffentlichten Methoden zur Darstellung von „phosphoreszierendem Zinksulfid" zeigte sich keine im Laboratorium weder mit geringen Mengen gut ausführbar, noch überhaupt für exakte Zwecke geeignet.[1]) Sublimationsmethoden, die man empfohlen findet, mußten ausscheiden, da die notwendige Dosierung der Zusatzstoffe bei diesen nicht möglich ist. Das Glühen im Tiegel andererseits, wie bei den Erdalkaliphosphoren[2]), ließ sich zunächst trotz verschiedener Vorsichtsmaßregeln nicht ohne teilweise Oxydation durchführen, so daß keine gleichmäßigen Ergebnisse erhalten werden konnten.[3]) Zum Ziele führte schließlich folgender Weg, der bei mehreren hundert Präparationsversuchen sehr gleichmäßige, stets reproduzierbare Resultate gegeben hat.

Das zu glühende Sulfid kommt in einen Porzellantiegel, der in einem unglasierten Rosetiegel steht. In den Zwischen-

1) Vor allem ließ sich feststellen, daß nur Darstellung bei hoher Temperatur, wie bei den Erdalkaliphosphoren, und nicht auf nassem Wege in Betracht kam. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei sehr lange dauerndem Zusammensein der wirksamen Bestandteile die zur Phosphoreszenzfähigkeit notwendigen Zentren durch Diffusion sich ausbilden können. Darauf deutet auch eine von Hrn. Professor C. Bosch (Ludwigshafen) gemachte, uns gütigst zur Verfügung gestellte Beobachtung. Die Zinkbestandteile eines der schwefelwasserstoffhaltigen Luft durch lange Zeit ausgesetzten Gebäudes (Dachrinnen usw.) zeigten während der Nacht nach hellem Tage ein merkliches Phosphoreszieren, welches auch photographisch mit großer Deutlichkeit festgehalten werden konnte.

2) In dieser Weise hatte bereits Hr. W. Hausser die erfolgreiche Präparation von ZnS-Phosphoren unternommen (Dissert. Heidelbg. 1913, S. 9), ohne daß jedoch die Versuche fortgesetzt wurden.

3) Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß gleich den Erdalkalioxydphosphoren (J. Hirsch, Dissert. Heidelberg 1912; F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 264. 1920) auch Zinkoxydphosphore von besonderen Eigenschaften existieren.

raum werden einige Stücken reinsten Schwefels gegeben. Beide Tiegel stehen ihrerseits in einem Salamandergraphittiegel.[1]) (Vgl. Fig. 1.) Alle sind mit gut passenden Tonplatten bedeckt.

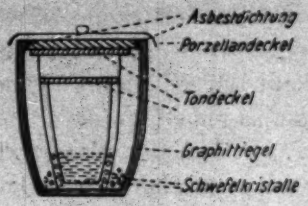


Fig. 1.

Die Rinne zwischen äußerstem Tiegel und Tonplatte wird mit Asbestschnur gedichtet. Beim Glühen im Hempel- oder Merckschen Kohlewiderstandsofen ist der Tiegel mit einem Porzellandeckel bedeckt. Der Tiegel wird nach der entsprechenden Zeit noch glühend aus dem Ofen genommen, der oberste Porzellandeckel entfernt, ein Stückchen Schwefel auf die Tonplatte geschüttet und mit einem kalten Porzellandeckel bedeckt. Man läßt nun ruhig erkalten. So wurde Oxydation mit genügender Sicherheit vermieden.

Verhalten des reinen Zinksulfids. — Die Phosphoreszenz bei den Erdalkalisulfiden hängt wie Klatt und Lenard gezeigt haben[2]), von der Anwesenheit von Schwermetallen und eines Schmelzmittels ab.[3])

Es war zunächst von Interesse, festzustellen, ob auch zum Nachleuchten des Zinksulfids die Anwesenheit von Schwermetall notwendig ist, da ja das Zink selbst (z. B. in Strontiumsulfid) gleich einem Schwermetall zu wirken vermag. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Reinheit der Ausgangsstoffe die Phosphoreszenz, genau so wie es bei den Erdalkaliphosphoren festgestellt wurde, bis zur Unmerklichkeit abnimmt. Setzt man zu einem solchen reinen Präparat, welches nach Belichten nur mehr ein fahles, kaum wahrnehmbares Leuchten aussendet, vor dem Glühen nur 0,000006 g Kupfer, so erhält man prachtvolle Phosphoreszenz, wodurch die Notwendigkeit der Anwesenheit von Schwermetall erwiesen ist.

Schmelzzusätze. — Auch beim Zinksulfid sind ebenso wie

---

1) Zu beziehen durch die Fa. Desaga, Heidelberg.

2) Wied. Annalen 38. S. 90. 1889 und namentlich Ann. d. Phys. 15. S. 225. 1904.

3) Dies ist selbst in Arbeiten neuesten Datums (Mc. Dougall a. a. O.) übersehen worden, so daß letztere Arbeiten, eines einheitlichen und schon gesicherten Standpunktes entbehrend, nicht den heutigen Kenntnissen entsprechen.

bei den Erdalkaliphosphoren zur Erzielung guter Intensitäten schmelzbare Zusätze notwendig.[1, 2]) Im allgemeinen zeigen sich hier auch alle bei den Erdalkalisulfiden erprobten Salze ebenfalls wirksam, doch liegen auch grundsätzliche Unterschiede vor. Vor allem ist der schon früh bemerkte[3]), ganz deutlich günstig wirkende Einfluß der Chloride[4]) hervorzuheben, und die im Gegensatz zu den bei den Erdalkalisulfiden gemachten Erfahrungen nur schlechte Wirkung der Sulfate und sonstigen sauerstoffhaltigen Salze. Außerdem zeigte die Variation des Schmelzmittels in keinem Falle eine deutliche Beeinflussung des Erscheinens einzelner Banden, wie dies sonst oft scharf hervortritt.

Kristallform und optische Eigenschaften. — Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Phosphore sind sämtlich mehr oder minder kristallinisch, auch wenn sie nur kurz oder bei tiefer Temperatur geglüht sind. Es ist jedoch bemerkenswert, daß regelmäßige, ausgebildete Kristalle (soweit sie nicht sublimiert waren, und auch dann nicht mit Sicherheit an phosphoreszierenden Teilen) niemals beobachtet werden konnten. An sublimierten Präparaten finden sich besser ausgebildete Kristalle, ohne daß sich jedoch dieselben durch besondere Phosphoreszenzfähigkeit auszeichneten. Die einzelnen Körner unserer ohne Sublimation erhaltenen, in hohem Maße phosphoreszenzfähigen Präparate stellen unter dem Mikroskop meist eine traubenförmige, ganz unregelmäßige Anhäufung vor,

1) Daß der schmelzbare Zusatz durch direktes Schmelzen ersetzt werden kann, zeigten E. Tiede u. A. Schleede (a. a. O. S. 1725), welche durch Schmelzen von ZnS ohne Schmelzzusätze phosphoreszierende Produkte erhielten.

2) Ein Parallelismus zwischen Schmelzpunkt der angewendeten Salze oder Gemische und Wirkung auf die Intensität oder Dauer des Nachleuchtens ließ sich nicht eindeutig feststellen.

3) Vgl. dazu K. A. Hofmann u. W. Ducca a. a. O.

4) Man könnte sich den Einfluß der Chloride darauf beruhend vorstellen, daß infolge des hohen Dampfdruckes des sich bildenden Zinkchlorids dieses die Umlagerung der ZnS-Moleküle zur Zentrenbildung sehr erleichtert. Im Einklang mit diesen Anschauungen steht die von E. T. Allen u. J. L. Crenshaw (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 79. S. 134. 1913) gemachte Beobachtung, daß die Umwandlung von Wurtzit in Sphalerit durch die Gegenwart von Natriumchlorid wesentlich erleichtert wird.

wobei jedoch einzelne glänzende Flächen deutlich den Kristallcharakter erkennen lassen. Erwähnenswert ist, daß im Inneren der Kristalle manchmal Bläschen beobachtet werden konnten. Die Größe der Kristalle, abhängig von Glühdauer und Glühtemperatur, schwankt zwischen 0,003 bis 0,1 mm.

So wie demnach kein Einfluß der Kristallausbildung überhaupt, so scheint auch kein Einfluß der Kristallform vorzuliegen.[1]) Reines Zinksulfid ist unterhalb 1020° C. in regulärer, oberhalb dieser Temperatur in hexagonaler Form beständig.[2]) Es zeigen jedoch sowohl bei 700° C. als auch bei 1200° und höher hergestellte ZnCu- und ZnMn-Phosphore die gleiche Bande mit den gleichen Eigenschaften, obwohl, wie die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop lehrte, die bei tieferen Temperaturen hergestellten Phosphore tatsächlich sich als isotrop erwiesen, entsprechend der Zugehörigkeit zum regulären System, während die über ca. 950° dargestellten Phosphore sehr deutliche Doppelbrechung ergaben. Wir kommen daher zu dem Schlusse, daß die Kristallstruktur im wesentlichen nichts zu tun habe mit der Phosphoreszenzfähigkeit, was allerdings schon durch die völlig amorphe Beschaffenheit der so überaus wirksamen Erdalkaliphosphore nahegelegt wird. Es ist möglich, daß die an gut phosphoreszenzfähigem Zinksulfid stets beobachtete nur mangelhafte Kristallausbildung[3]) durch eine Störung der richtenden Kristallkräfte von seiten der Phosphoreszenzzentren bedingt ist; denn es ist anzunehmen, daß die Zentren langer Dauer auch hier, wie bei den Erdalkaliphosphoren, große Atomkomplexe sind.[4])

---

1) Zum selben Resultat kommen E. Tiede u. A. Schleede (a. a. O.), welche ebenfalls keine Parallelität zwischen Kristallform und Phosphoreszenzfähigkeit feststellen können.

2) E. T. Allen u. J. L. Crenshaw, a. a. O.

3) Daß umgekehrt sehr gute Kristallausbildung die Phosphoreszenzfähigkeit zerstören kann, wird durch die Beobachtung von Tiede und Schleede (a. a. O.) nahe gelegt, welche an gut ausgebildeten sublimierten Wurtzitkristallen keine Phosphoreszenz beobachten konnten.

4) Es sei hier auch auf den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit hingewiesen, indem rasche Abkühlung, welche ja das Zustandekommen größerer Kristalle hindert, für die Phosphoreszenzfähigkeit günstig wirkt, wobei durch die rasche Abkühlung allerdings vielleicht auch eine gewisse Übersättigung erreicht wird.

Die *Eigenfarbe* der Phosphore ist bei geringem Metallgehalt weiß bis gelblichweiß[1]), bei größerem Metallgehalt werden sie gefärbt und zwar offenbar nach der Farbe des betreffenden Schwermetallsulfides. ZnSCu wird bei einem Zusatz von mehr als 0,0005 g Cu pro 1 g ZnS grau; ZnSMn bei mehr als 0,009 g pro 1 g ZnS prachtvoll rotgelb. Bemerkenswert ist ZnS mit Ni-Zusatz, das bereits bei sehr geringem Metallzusatz eine intensive gelbe Eigenfarbe aufweist.

Die härteren der ZnS-Phosphore sind fast durchweg tribolumineszent. Die Farbe der Tribolumineszenz entspricht den Banden, die auch im Nachleuchten auftreten und zwar hauptsächlich denen, die auch bei Behandlung mit Kathodenstrahlen oder im Phosphoroskop erscheinen, wie sich bei den hier untersuchten Phosphoren zeigte.[2]) Neben der schon bekannten sehr starken gelben Tribolumineszenz der ZnMn-Phosphore, zeigte ZnCu eine schwach grünliche Lumineszenz, während ZnPb, ZnAg und ZnUr in gelber Farbe beim Zerdrücken aufleuchteten.

Daß ZnCu sich am Lichte bei genügender Intensität desselben schwärzt, ist bereits früher beobachtet worden.[3]) Dasselbe konnte auch bei ZnMn festgestellt werden. Die Schwärzung geht im Dunkeln im Laufe einiger Stunden wieder zurück.[4])

Druckfarben. — Die verschiedenen Phosphore zeigten, soweit untersucht, durchweg die bereits früher beobachtete[5]) schokoladenbraune Verfärbung durch Druck, auch war die

---

1) Bei Zusatz von Sulfaten und ähnlichen Salzen treten manchmal Grau- oder Braunfärbungen auf.

2) Man kann daher nach Lenard wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das ultraviolette Licht der beim Zerbrechen der Kristalle jedenfalls auftretenden elektrischen Entladungen in den luftverdünnten Spalten die Ursache der sogenannten Tribolumineszenz.

3) P. Lenard, „Über Lichtsummen bei Phosphoren". Heidelberg. Akad. 1912, A, 5. S. 19; ferner: W. Hausser, Dissert. Heidelberg 1913. S. 9.

4) Vielleicht besteht hier ein Zusammenhang mit den von B. Gudden und R. Pohl (Z. f. Phys. 2. S. 368. 1920) beobachteten Umlagerungserscheinungen an bestrahlten Sulfiden.

5) P. Lenard, „Über die druckzerstörten Erdalkaliphosphore". Elster u. Geitel-Festschrift. S. 669. 1915.

Phosphoreszenzfähigkeit dadurch bedeutend vermindert.[1]) Untersucht wurden ZnCu, ZnMn, ZnPb, ZnNi.

Phosphoreszenz verschiedener Schwermetalle im Zinksulfid. — Mit Ausnahme der bereits seit längerer Zeit bekannten sehr ausgeprägten Phosphoreszenzen des Cu und Mn[2]) sind bisher über die Wirksamkeit der anderen Schwermetalle nur widersprechende bzw. andeutende Angaben erhalten worden.

Aus der Literatur geht mit hinreichender Deutlichkeit hervor, daß es sich auch bei den mit anderen Metallen präparierten Zinksulfidphosphoren wohl immer in der Hauptsache um Zinkkupferphosphore handelte, was seinen Grund in der nicht genug weit getriebenen Reinheit der Präparation hat.[3])

Durch die Anwendung der möglichst weitgehend gereinigten Ausgangsstoffe, welche die Störung durch Kupfer, was bisher die tatsächlichen Verhältnisse verschleiert hatte, in genügender Weise ausschloß, war die Möglichkeit gegeben, in einwandfreier Weise die Phosphoreszenz der einzelnen Schwermetalle im Zinksulfid zu erforschen.

Es wurden außer Cu und Mn noch Bi, Ag, Pb, Ur, Ni und Co untersucht. Es ergab sich auch tatsächlich eine Reihe neuer, bisher unbekannter Phosphoreszenzerscheinungen, welche jedoch die Eigentümlichkeit zeigen, fast durchweg recht tiefe Temperaturlagen zu besitzen, so daß nur Beobachtungen bei tiefen Temperaturen oder mit Kathodenstrahlen über ihre Existenz und Eigenschaften Auskunft geben können. Wenn auch die Lichtsumme dieser neuen Phosphore nicht an die guter ZnCuα- oder ZnMnα-Phosphore heranreicht[4]), so zeigen

1) Vgl. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 12. S. 489. 1903.

2) z. B. DRP. 163 648. 1904; H. Grüne, Berl. Ber. 37. S. 3076. 1904.

3) Dies gilt auch von einer Arbeit neueren Datums (Mc. Dougall, a. a. O.) in der der Einfluß der einzelnen Schwermetalle untersucht wird; wie jedoch aus den dort angegebenen Präparationsbeschreibungen hervorgeht, mußte das zu den Versuchen verwendete ZnS ungewollt die doppelte Menge des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kupfers (welche selbst bei sehr reinen käuflichen Salzen im Phosphoreszenzsinne noch recht beträchtlich ist) enthalten haben. Dies zeigen auch die Resultate, weshalb dieselben, trotz der großen darauf angewandten Mühe, größtenteils unbrauchbar sind.

4) Dies könnte wenigstens zum Teil mit den für Kältebanden zu erwartenden kleinen Ökonomiekoeffizienten (P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilgung IV". Heidelb. Akad. 1918, A, 11. S. 38, Anm. 415) zusammenhängen.

doch fast alle bei der Temperatur der flüssigen Luft belichtet und dann erwärmt, ein oft prächtiges und charakteristisches Aufleuchten.

I. Die Zinksulfidkupferphosphore.

Es sind das die als „Sidotblende", „Emanationspulver" oder „phosphoreszierendes Zinksulfid" schlechthin bezeichneten Phosphore; Untersuchungen der Banden und deren Eigenschaften wurden schon früher vorgenommen[1]) und die erhaltenen Resultate konnten im vorliegenden vertieft und erweitert werden.

A. Einfluß der Herstellung.

Es wurden bei der Herstellung vier Bedingungen verändert: die Konzentration des Schwermetalls, Glühtemperatur, Glühdauer und Schmelzmittel.

Die folgenden Angaben sind die Zusammenfassung aus Beobachtungen an 86 ZnCu-Phosphoren, wobei die Glühtemperatur von 700° bis 1300°, die Metallmenge von 0,000 006 bis 0,007 g Cu/g ZnS und die Glühdauer von 4 Minuten bis 3 Stunden variiert waren.

1. Es sei zunächst der Einfluß der *Konzentration* des Cu betrachtet.

a) Auf den *m*-Prozeß, der bei diesen Phosphoren sehr stark entwickelt und von großer Intensität zu sein pflegt, ist der Einfluß unverkennbar und zwar in demselben Sinne, wie dies bei den Erdalkaliphosphoren festgestellt ist.[2]) Es ergibt sich bei steigendem Metallgehalt (konstante andere Bedingungen vorausgesetzt) eine Zunahme des *m*-Prozesses, gemäß der Bildung immer kleinerer Zentren. Beim Überschreiten eines gewissen Metallgehaltes sinkt dann die Intensität wieder, wohl weil das neu hinzukommende Cu nicht mehr zur Bildung neuer Zentren verwendet werden kann und die eintretende Graufärbung die Intensität des erregenden Lichtes schwächt.[3]) Die Maxima des *m*-Leuchtens treten bei etwa 0,0002 g Cu/g ZnS auf.

---

1) Eine kritische Sichtung und Zusammenstellung der darauf bezüglichen früheren Literatur siehe bei P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilgung III". Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 56ff.

2) J. Hirsch, Dissertat. Heidelberg 1912. S. 41.

3) Auf die Zentren längerer Dauer ist diese Graufärbung von geringerem Einfluß, weil selbst bei geringer, aber lange einwirkender In-

b) Der Einfluß auf den *d*-Prozeß ist weniger stark ausgeprägt, da auch die anderen Faktoren, wie Glühtemperatur und Glühdauer eine wesentliche Rolle spielen. Es zeigt sich, daß mit steigender Konzentration die Dauer des Nachleuchtens geringer wird, entsprechend dem bei den Erdalkaliphosphoren gewonnenen Ergebnis, daß das langdauernde Nachleuchten den großen Zentren entspricht, also solchen, welche eine große Zahl von Sulfidmolekülen auf ein Atom Cu enthalten.[1])

c) Der *u*-Prozeß nimmt bei steigender Konzentration an Intensität ab, jedoch ist auch hier das Verhalten bei den übrigen Phosphoren durch die anderen Einflüsse kompliziert.

d) Ein eindeutiger Einfluß auf die Emissionsfarbe, d. i. das Auftreten einzelner Banden ist nicht feststellbar; es zeigen sowohl bei 750° als auch bei 900° präparierte Phosphore mit einem im Verhältnis von 1 : 500 variierten Metallgehalt durchweg grüne Emission des Dauerleuchtens.

2. Der Einfluß der *Glühtemperatur* ist recht deutlich verfolgbar. Der *m*-Prozeß zeigt mit steigender Glühtemperatur unter sonst konstanten äußeren Bedingungen eine deutliche Abnahme; die bei Temperaturen über 1100° hergestellten Phosphore zeigen nur selten merkliches *m*-Leuchten. Auch der *d*-Prozeß wird stark beeinflußt: 750° genügen noch nicht, um einigermaßen dauernde Phosphore zu erhalten, bei 950° bis 1000° liegt das Optimum zur Herstellung rein grün leuchtender ZnCuα-Phosphore. Bei höheren Temperaturen tritt die α-Bande immer mehr zurück, während die β-Bande immer bessere Ausbildung zeigt. Bei höchsten Glühtemperaturen tritt außerdem noch eine rotgelbe Bande auf, deren Nachleuchten aber erst nach Belichten bei tiefen Temperaturen sichtbar wird.

3. Längere *Glühdauer* wirkt günstig auf die Ausbildung größerer Zentren. Im allgemeinen sind zur Erzielung ziemlich

tensität Aufspeicherung bis zu einem gewissen Grade stattfinden kann (vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. 1912, A, 12. S. 32, Anm.). Demgemäß zeigen auch Phosphore mit sehr hohem Metallgehalt, welche bereits fast schwarz gefärbt sind, zwar kein *m*-Leuchten, aber doch noch eine, namentlich bei tieferen Temperaturen ganz merkliche Aufspeicherung.

1) P. Lenard u. W. Hausser, „Abkling. d. Phosphoreszenz", Heidelberg. Akad. 1912, A, 12. S. 33; vgl. P. Lenard, „Über Ausleucht. u. Tilgung IV." Heidelberg. Akad. 1918, A, 11. S. 29.

dauernder Phosphore 30 Minuten hinreichend. Zur Erzielung von sehr langsam abklingenden Phosphoren wird die Glühdauer entsprechend länger gewählt. Bemerkenswert ist, daß bei sehr geringem Cu-Zusatz schon ein 4 Minuten langes Erhitzen des Gemisches auf 750° genügt, um deutlich phosphoreszierende Massen zu erzielen. Im allgemeinen liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Erdalkaliphosphoren.

4. Der Einfluß der *Schmelzzusätze* erweist sich dahingehend, daß nur bei Zusatz von Chloriden große Intensitäten des Nachleuchtens erhalten wurden, während alle anderen Zusätze nur sehr schwach leuchtende Phosphore lieferten, mit Ausnahme von CaF_2, das gute Wirkung ergab. Als besonders wirksam erwiesen sich die Mischungen von CaF_2 (oder MgF_2) und NaCl oder KCl. Die Menge des Zusatzes belief sich im allgemeinen auf 0,01 bis 0,02 g auf 1 g ZnS. Eine Beeinflussung der Banden durch die Zusätze ist nicht zu erkennen.

Der hellste α-Phosphor hatte folgende Bereitungsweise: 0,0001 g Cu/g ZnS; NaCl + MgF_2; 1000°; 100 Minuten.

B. Die Banden und ihre Eigenschaften.

Die Mannigfaltigkeit der Phosphoreszenzerscheinungen der ZnCu-Phosphore läßt sich durch vier Banden erklären, welche auch schon früher an käuflichen ZnCu-Phosphoren nachgewiesen werden konnten.

Die grüne α-Bande ist Hauptbande bei gewöhnlicher Temperatur und bewirkt das grüne Nachleuchten. Sie scheint, ähnlich wie das bei CaMn, SrPb, SrMn und BaCu nachgewiesen ist, eine gewisse Veränderlichkeit der Emissionsfarbe zu zeigen, welche von tiefgrün bis gelblichgrün variieren kann, ohne daß eine Mitwirkung der γ-Bande einwandfrei sich nachweisen ließe. Die α-Bande tritt bei jedem ZnCu-Phosphor auf, bei sehr hoher Glühtemperatur kann sie gegen die anderen Banden etwas zurücktreten.[1])

Die violette β-Bande bildet sich meist bei hoher Glühtemperatur über 1100° aus; sie ist Kältebande und hat bei Zimmertemperatur meist nur ganz kurze Dauer. Außerdem tritt sie oft als helles Momentanleuchten auf und die be-

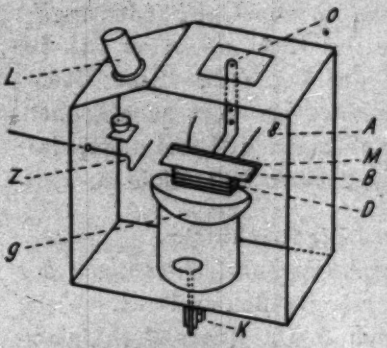
1) α ist auch die Bande, welche meist auftritt, wenn Cu in geringen Spuren als Verunreinigung zugegen ist.

treffenden Phosphore zeigen dann auch manchmal bei tieferer Temperatur die β-Bande von einiger Dauer.

Die gelbe γ-Bande trat bei fast allen präparierten Phosphoren auf, jedoch bei Zimmertemperatur stets nur mit ganz kurzer Dauer und geringer Helligkeit.

Das Auftreten einer rotgelben δ-Bande bei ganz hochgeglühten Phosphoren konnte festgestellt werden. Sie ist durch ihre charakteristischen Temperatureigenschaften gekennzeichnet (vgl. weiter unten).

Spektrale Lage und Erregungsverteilung. — Zur Messung der Erregungsverteilungen wurde in derselben Weise vorgegangen, wie es von Hrn. F. Schmidt beschrieben ist (Al-Wasserfunken).[1]) Zur Untersuchung bei tiefen Temperaturen, welche im vorliegenden wegen der tiefen Temperaturlagen der meisten Banden eine große Rolle spielte, erwies sich der in Fig. 2 schematisch dargestellte Apparat sehr brauchbar.



B = Aluminiumblock
L = Quarzlinie
V = Vakuumgefäß
M = Maßstab
D = Heizspirale
O = Beobachtungsöffnung mit Glasplatte
A = Glühlämpchen
Z = Zeiger

Fig. 2.

Ein gut luftdicht verschließbarer Holzkasten trägt einen Tubus mit Quarzlinse L, welche das spektral zerlegte Licht auf der oberen Fläche eines geeignet geformten Aluminiumblockes, der sowohl gekühlt als auch erwärmt werden kann, abbildet, wo die Phosphore in Aluminiumtrögen exponiert werden können. Gefäße mit Trockenmitteln verhindern hinreichend ein Beschlagen der gekühlten Gegenstände.

Die Resultate sind in Tab. I dargestellt.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus einer größeren Reihe von Beobachtungen. Hierbei wurden einige Eigentümlichkeiten beobachtet, die hier kurz mitgeteilt seien.

Zunächst konnten bei den Erregungsmaxima der α-Bande Schwankungen der Wellenlänge des Maximums der Intensität

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**. S. 273. 1920.

Tabelle I.
ZnCu.

Bande	Emission	Erregungsmaxima				Bemerkungen
		d_1	d_2	d_3	d_4	
	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	
α	520	430	360*)	300	(260)	(285) = d_5 konnte andeutungsweise beobachtet werden
β	487	365	—	(270)		
γ	570	ca. 470	(380)			
δ	600	(425)	370			

*) Es konnte in mehreren Fällen außerdem ein Zwischenmaximum $\alpha\, d_2'$ bei (335) beobachtet werden.

bei verschiedenen Präparaten festgestellt werden; so schwankte z. B. der Wert für $\alpha\, d_1$ bei verschiedenen Phosphoren zwischen 400 und 435 $\mu\mu$. Es lag nahe, dies nach den Beobachtungen von Hrn. F. Schmidt[1]) an Erdalkaliphosphoren auf Verschiedenheiten in der Dielektrizitätskonstante der betreffenden Präparate zurückzuführen, was sich auch als berechtigt erwies.[2]) Ebenso konnte festgestellt werden, daß das Maximum der Intensität des Nachleuchtens mit fortschreitender Erregung nach längeren Wellen wanderte.[3, 4]) Aus diesem Grunde wurde

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 713. 1921; vgl. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

2) Nähere Mitteilungen über diese und die folgenden Erscheinungen sollen demnächst im Zusammenhang mit weiteren Ergebnissen gebracht werden.

3) Diese Wanderung erklärt auch die manchmal bei genügend langer und intensiver Belichtung auftretende Verwaschenheit der d-Maxima bei Phosphoren mit gutem Dauerleuchten, so daß manchmal die d_1- und d_3-Maxima fast zu einem einzigen zusammenfließen können. Doch zeigen sie sich, wenn man nur kurz belichtet, auch in diesem Falle deutlich getrennt. Falls auch dann noch Verwaschenheit auftritt (vgl. z. B. Zeitschr. f. Phys. 3. S. 101. 1920), was bei den obigen Phosphoren fast niemals auftrat, ist wohl Übereinanderlagerung zu verschiedenen Banden gehöriger Maxima anzunehmen, wofür, namentlich bei käuflichen Präparaten, wohl hauptsächlich Cuγ oder Mnα in Betracht kommen. Ein uns von einer Fabrik ausgezeichnet leuchtender Zinksulfidphosphore freundlichst zur Verfügung gestelltes „reines Zinksulfid" zeigte im Vergleich zu unseren zusatzfreien Präparaten noch sehr erhebliche Phosphoreszenz, die sich fast über das ganze Spektrum erstreckte.

4) Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante durch Belichtung, wie sie B. Gudden u. R. Pohl zuerst beobachtet haben (Zeitschr. f. Phys. 1. S. 365. 1920), trat auch bei den hier untersuchten ZnCuα-Phosphoren auf, jedoch nicht an allen Präparaten.

vorläufig auf die Angabe absoluter Errregungsmaxima[1]) verzichtet. Die obigen Angaben beziehen sich auf eine mittlere Dielektrizitätskonstante von ungefähr 9; αd_1 und αd_2 treten meist gleich hell und gleich dauernd auf, klingen auch meist ziemlich gleich schnell an; αd_3 und αd_4 sind meist schwach und nicht immer auftretend und oft durch den Ultraviolettprozeß verdeckt. Sie sind aber beim Erhitzen des erregten Phosphors meist recht deutlich sichtbar. d_5 konnte stets nur in Andeutung beobachtet werden.

Das meist sehr helle *m*-Leuchten zeigt die bekannte breite Erregungsverteilung (vgl. Fig. 3).[2]) Der Ultraviolettprozeß ist meist gut entwickelt, klingt aber ziemlich rasch ab. Fast nur *u*-Erregung ohne deutliche Maxima zeigte sich bei zwei Phosphoren mit hohem Metallgehalt. Ein Einfluß der Zusätze auf das Auftreten der einzelnen Erregungsmaxima konnte nicht festgestellt werden. Während die *d*-Maxima bei Chloridzusatz oft aus den oben angegebenen Gründen verwaschen erscheinen, treten sie bei Sulfat- oder Boratzusatz meist sehr scharf hervor. Die letzteren Phosphore zeigen auch ein unverhältnismäßig viel langsameres Anklingen als chloridhaltige, was vielleicht auf Absorptionen im Füllmaterial deutet und wohl auch zum Teil die nur schwachen Phosphoreszenzen derselben erklärt.

Bei Erregung mit Hochfrequenzstrahlen zeigten sich keine neuen Erscheinungen. Es wurde eine Reihe von Phosphoren mit verschiedenen Eigenschaften, z. B. solche mit gutem *m*-Prozeß, aber nur schwachem *d*-Prozeß, ferner solche mit gutem *d*-Prozeß, ohne *m*-Prozeß untersucht und vollkommene Übereinstimmung mit Bestrahlung mit Licht von ziemlich geringer Intensität gefunden. Das Nachleuchten ist bei dieser Art der Erregung meist sehr lichtschwach. Die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen von ungefähr $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit zeigte insofern Neues, als Banden, die eine ziemlich tiefe Temperaturlage haben, sehr hell zu sehr kurzdauerndem Leuchten ge-

1) P. Lenard, „Lichtemiss. u. deren Erregung", Heidelberg. Akad. 1909, A, 8, S. 8; Ann. d. Phys. 31. S. 661. 1910.

2) Über ZnCu*a-m* vgl. P. Lenard, „Ausleuchtung u. Tilg. III". Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 29. Anm. 206.

bracht werden konnten.[1]) Auch konnte deutlich das langsamere Anklingen der Dauerbanden beobachtet werden.

Temperatureigenschaften.[2]) Grüne Bande (α): geht bei $+210°$ in den oberen Momentanzustand über, beginnt bei $+150°$ längeres Dauerleuchten zu zeigen, welches bei $+20°$ schon recht bleibend und hell ist. Bei ungefähr $-40°$ scheint ein Minimum des Nachleuchtens vorzuliegen.[3]) Bei $-80°$ liegt das Gebiet dauerndsten und hellsten Nachleuchtens, welches bei $-170°$ zwar schon etwas geschwächt, aber immer noch dauernd und hell ist.

Violette Bande (β): befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur bereits im Übergang in den oberen Momentanzustand und zeigt demgemäß nur geringes und kurzes Nachleuchten. Das Optimum liegt bei $-60°$. Gegen $-100°$ nimmt die Dauer schon merklich ab und die Bande ist bei $-170°$ bereits im unteren Momentanzustand.

Gelbe Bande (γ): zeigt schon bei $-180°$ große Dauer und behält diese bei höheren Temperaturen schon etwas abnehmend bis ungefähr $+130°$. Der obere Momentanzustand wird bei $+200°$ erreicht. Wenn die Bande nur als Beimengung auftritt, scheint sie bei $-70°$ ein Gebiet größter Helligkeit zu haben.

Rotgelbe Bande (δ): ist bei $+20°$ nur im Momentanleuchten beobachtbar. Ihr Dauerzustand beginnt auffallend scharf bei $-60°$ und erreicht das Maximum bei $-100°$. Das Nachleuchten bei $-170°$ ist bereits sehr schwach.[4])

---

1) Vgl. hierzu P. Lenard, Heidelberg. Akad. 1912, A, 5. S. 26. Bemerkenswert ist, daß bei den ZnS-Phosphoren bei Erregung mit Kathodenstrahlen die bei den Erdalkaliphosphoren beobachtete schwache Erhellung des ganzen Spektrums — neben überwiegendem Leuchten der Bande — meist nicht auftrat, sondern die Banden meist recht scharf und rein im Spektroskop zu sehen waren.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 666. 1904.

3) Ähnliches ist bei SrSPb und besonders CaSNi beobachtet; P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O. S. 439 u. 454; Über die gegenseitige Beeinflussung von Banden, welche hier offenbar vorliegt, siehe P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. III". Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 42 und „Lichtabsorption". Heidelberg. Akad. 1914, A, 13. S. 61.

4) Über die Ausleuchtung und Tilgung bei den ZnSCu-Banden vgl. P. Lenard, „Über Ausleucht. u. Tilg. III". Heidelb. Akad. 1918, A, 8. S. 46 ff.

II. Zinksulfidmanganphosphore.

Diese zeigen bei Zimmertemperatur ein den Zinkkupferphosphoren in keiner Weise nachstehendes, mitunter äußerst helles gelbrotes Nachleuchten, das bei geeigneter Darstellung große Dauer erreichen kann und die Erdalkalimanganphosphoreszenz übertrifft.

A. Einfluß der Herstellung.

Tab. II gibt eine Auswahl aus den dargestellten Phosphoren.[1])

1. Der Einfluß der *Konzentration* des Mn tritt bei diesen Phosphoren in sehr prägnanter Weise in Erscheinung, was damit zusammenhängt, daß die Konzentration des Mn, die zur Erzielung merklich heller Phosphoreszenz notwendig ist, bedeutend höher liegt als bei Kupfer. Während bei ZnCu schon 0,000006 g Cu in 1 g ZnS gute Intensität des Nachleuchtens erzeugten, sind bei Mn 0,00003 g Mn/g ZnS noch ganz unwirksam. Der Konzentrationseinfluß läßt sich sehr deutlich an folgenden Reihen verfolgen:

I. ca. 750°: 1—3—6—10—13—19—23—27;
II. ca. 900°: 2—4—8—11—16—20—24—28;
III. ca. 1100°: 5—9—17—21—25—29—31;
IV. ca. 1300°: 18—22—30—32.

Die Intensität des *m*-Leuchtens zeigt mit steigender Konzentration zuerst ein Ansteigen; das Maximum ist in den einzelnen Reihen bei 13, 20, 29, 30 erreicht. Bei weiterer Steigerung des Mn-Gehaltes fällt die Intensität des *m*-Leuchtens stetig und ist bei den höchsten untersuchten Konzentrationen kaum noch wahrnehmbar. Die Farbe des *m*-Leuchtens ent-

---

1) Bemerkungen zu Tabelle II: Bei jedem Präparat sind die Eigenschaften seines Momentan- (*m*-) und Dauer-(*d*-)Prozesses (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 645. 1910) angegeben. Als dauernd (= *d*) ist ein Nachleuchten bezeichnet, welches noch nach einer Minute in annähernd gleicher Helligkeit anhält, als ziemlich dauernd (= *z*), wenn der Abfall nach einigen Minuten vollendet ist, als kurz (= *k*) ein Nachleuchten, das innerhalb der ersten halben Minute in der Hauptsache bereits abgeklungen ist. Die Intensitätsbezeichnung des Nachleuchtens entspricht der bei P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d Phys. 15. S. 280 (1904) verwendeten Skala in acht aufsteigenden Stufen. Die Intensitätsangaben für den *m*-Prozeß sind damit nicht vergleichbar.

Tabelle II.

ZnSMn.

Zahl	g Mn auf 1 g Zn	Temperatur ° C.	Dauer Min.	*m*-Prozeß Int.	*d*-Prozeß Int.	*d*-Prozeß Dauer	Bemerkungen
1	0,00003	700	20	0	(1)	*k*	Als Schmelzmittel diente durchwegs $CaF_2 + KCl$
2	0,00003	900	30	0	(1)	*d*	
3	0,0003	750	20	0	2	*k*	
4	0,0003	900	30	0	3	*z*	
5	0,0003	1100	30	0	1	*z*	zeigt nur d_2
6	0,0005	700	25	0	1	*m*	
7	0,0005	750	30	(1)	3	*k*	
8	0,0005	950	30	0	4	*z d*	
9	0,0005	1100	30	0	1	*d*	
10	0,001	700	20	1	1	*m*	
11	0,001	900	30	0	5	*d*	
12	0,001	900	15	(1)	3	*k*	
13	0,002	750	30	2	3	*z*	
14	0,002	900	12	2	5	*z*	Andeutung eines d_0-Maximums bei (450) $\mu\mu$
15	0,002	900	25	2	6	*z d*	d_1 gut entwickelt
16	0,002	900	50	2	7	*d*	sehr guter *a*-Prozeß
*17	0,002	1100	30	2	7	*d*	
*18	0,002	1300	30	2	8	*d*	sehr dauernder und äußerst heller Phosphor
19	0,004	750	30	2	3	*z d*	
20	0,004	900	30	4	7	*d*	Nr. 17 bis 25 zeigen sehr deutlich die Wanderung von d_2 mit Belichtung
21	0,004	1100	30	3	7	*d*	
22	0,004	1300	30	2	7	*z d*	
23	0,009	750	30	0	2	*z*	
24	0,009	900	30	3	7	*z d*	
25	0,009	1100	30	3	7	*d*	
26	0,009	1450	30	0	4	*d*	
27	0,017	750	30	0	0	—	
28	0,017	900	30	2	5	*z d*	sehr scharfe *d*-Maxima
29	0,017	1100	30	4	6	*z d*	Andeutung eines d_0-Max. bei (450) $\mu\mu$
30	0,017	1300	30	3	4	*z*	
31	0,069	1100	30	0	1	*k*	
32	0,069	1300	30	0	1	*k*	

spricht meist der *α*-Bande; einigemal konnte auch sehr helles blaues *m*-Leuchten beobachtet werden.

Auch der Einfluß auf das Dauerleuchten läßt sich gut verfolgen. Zunächst zeigt sich ein Ansteigen der Intensität bis zu 19, 16, 17, 18; von da an findet stetiger Abfall statt. Die Phosphore 27, 28, 31, 32 zeigen trotz des hohen Zusatzes von ca. 2% bzw. 7% Mn noch immer deutlich wahrnehmbare Phosphoreszenz. Das Absorptionsspektrum dieser letzteren

sehr lebhaft gefärbten Phosphore weist bemerkenswerte Besonderheiten auf. Das Emissionslicht der Bande wird zwar leicht durchgelassen, das erregende Licht wird jedoch stark absorbiert, am Rande (bei 440 $\mu\mu$) des von uns als d_1 bezeichneten Erregungsmaximums (vgl. S. 209) setzt starke Absorption ein. Ferner zeigen sich zwei starke Absorptionsstreifen bei 497 und 463 $\mu\mu$, die insofern auffallend sind, als sie eine gesetzmäßige Fortsetzung der ultravioletten Erregungsmaxima zu bilden scheinen.[1]) Es konnte jedoch an diesen Stellen bei Erregung mit spektral zerlegtem Licht keine deutlichen Erregungsmaxima[2]) beobachtet werden[3]), so daß die Absorption an diesen Stellen[4]) nicht bis zum Leuchten zu führen scheint.[5])

2. Die *Glühtemperatur* verschiebt auch hier mit steigender Höhe die gute Entwicklung des m-Prozesses nach höheren Konzentrationen. 750° scheint auch bei den angewandten Glühdauern für die Ausbildung der m-Zentren zu wenig. Der Einfluß auf den d-Prozeß ist hier besser verfolgbar als bei ZnCu. Zur Herstellung entsprechender ZnMn-Phosphore sind höhere

---

1) Der Typus dieser Absorptionskurve hat Ähnlichkeit mit den von Lenard über die erregende Absorption gegebenen; „Über Ausleucht. u. Tilg. III". Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 51; vgl. ferner P. Lenard, „Über Lichtabsorption". Heidelberg. Akad. 1914, A, 13. S. 28.

2) Hindernd ist hier namentlich die geringe Dispersion. Andeutungen eines Maximums bei ungefähr 450—460 $\mu\mu$ zeigten sich bei den Phosphoren 14 und 29 der Tab. II.

3) Schon d_1 (= 420 $\mu\mu$) klingt meist sehr schwer an. Vgl. S. 209. Sollten jedoch die Absorptionsstellen des obigen Spektrums als Absorption im Füllmaterial gedeutet werden (wozu einige Berechtigung vorliegt, insofern als das Absorptionsspektrum der fleischfarbenen, ungeglühten MnS, wenn auch nicht dasselbe, so doch ein ähnliches ist), so ließe sich das nur langsame Anklingen von d_1 als durch die starke Absorption des Füllmaterials in dieser Spektralgegend veranlaßt betrachten.

4) In derselben Weise geglühtes reines MnS ergab nicht die bei den oben erwähnten Phosphoren auftretende rotgelbe Färbung, sondern wandelte sich beim Glühen in die tiefgrüne Modifikation um.

5) Dies könnte man sich darauf beruhend vorstellen, daß das Lichtquant in dieser Spektralgegend nicht auch noch zur Leistung der Austrittsarbeit hinreicht. Vgl. P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. IV". Heidelberg. Akad. 1918, A, 11. S. 36.

Temperaturen erforderlich als bei ZnCu.[1]) Ähnliches ist auch bei den Erdalkaliphosphoren beobachtet.[2])

Folgende Reihen zeigen diese Einflüsse:

I. 13–16–17–18; II. 19–20–21–22; III. 23–24–25–26.

Namentlich Reihe I, welche die hellsten bei den betreffenden Temperaturen erzielbaren Phosphore enthält, zeigt das deutliche Ansteigen bis zu dem sehr hellen 18. In Reihe II und III sind 21 und 25 die hellsten. Es liegt somit das Optimum der Ausbildung der ZnMn α-Bande bei 1100°. Daß selbst bei ca. 1450° noch die α-Bande auftritt, zeigt Phosphor 26, der fast ganz geschmolzen und außen dunkel gefärbt, in seinem Inneren deutliches α-Nachleuchten besaß.

3. Über den Einfluß der *Glühdauer* gibt die Reihe 14—15—16 Aufschluß. 12 Minuten ergeben fast dieselbe Intensität wie 25 Minuten. 50 Minuten langes Erhitzen gibt etwas hellere und dauerndere Phosphore. Im vorliegenden wurde fast immer mit 30 Minuten gearbeitet.

4. Der Einfluß der *Schmelzzusätze* wurde eingehend untersucht. Die Resultate sind in Tab. III zusammengefaßt und beziehen sich auf eine konstante Konzentration von 0,002 g Mn/g ZnS, 900° und 25 Minuten. Nur die α-Bande konnte gut hervorgebracht werden; für β und γ fand sich kein gut bevorzugender Zusatz.[3])

Betreffs der Sauerstoffsalze zeigte sich folgendes: Einfache Zusätze von Alkalisalzen geben nur schwache Phosphoreszenz; auch aus Alkalisalzen gemischte Zusätze verbessern dies nicht erheblich; mit Erdalkalisalzen gemischt wird das Nachleuchten besser. Chloride aber wirken auch hier auffallend günstig. Selbst einfache Chloride geben gute Phosphoreszenz; noch bessere Wirkungen ergeben Mischungen von Chloriden mit Erdalkalisalzen. KCl scheint etwas günstiger zu wirken als NaCl. Die Menge des Zusatzes ist von einigem Einfluß (1—2—3).

1) Damit steht im Zusammenhang, daß bei Anwendung unreinen ZnS bei kurzem Glühen bei tiefster Temperatur zunächst fast nur das grüne Leuchten der ZnCu α-Bande bemerkbar ist und erst bei längerem Glühen die Manganphosphoreszenz hervortritt.

2) J. Hirsch, Dissertat. Heidelberg 1912. S. 15 u. 17.

3) Ähnliches ist bei CaSMn beobachtet (P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 282. 1904).

Tabelle III.

ZnSMn.

Zahl	Schmelzmittel	*m*-Prozeß Int.	*d*-Prozeß Int.	*d*-Prozeß Dauer	Zahl	Schmelzmittel	*m*-Prozeß Int.	*d*-Prozeß Int.	*d*-Prozeß Dauer
1	NaCl 5 mg	2	4	*d*	12	Li_3PO_4	0	2	$\varkappa$
2	„ 50 „	2	5	*d*	13	$MgCl_2$	2	4	*d*
3	„ 150 „	2	6	*d*	14	MgF_2	0	1	$\varkappa$
4	NaF	0	0	—	15	CaF_2	2	3	$\varkappa$
5	Na_2SO_4	0	0	—	16	$NaCl + CaF_2$	2	5	*d*
6	$Na_2B_4O_7$	0	2	$\varkappa$	17	$NaCl + MgF_2$	2	5	$\varkappa$ *d*
7	$Na_2SO_4 + Na_2B_4O_7$	0	0	—	18	$NaCl + MgHPO_4$	2	6	*d*
8	KCl	2	5	*d*	19	$Li_3PO_4 + MgCl_2$	2	6	*d*
9	K_2SO_4	2	1	$\varkappa$	20	$KCl + MgHPO_4$	2	5	$\varkappa$ *d*
10	$K_2B_8O_{10}$	0	1	$\varkappa$	21	$K_2B_8O_{10} + MgF_2$	0	4	$\varkappa$
11	Li_2SO_4	0	1	$\varkappa$	22	$Na_2SO_4 + CaF_2$	1	0	—

Anm.: Die Menge des Zusatzes betrug, mit Ausnahme von 1 und 8, stets 0,05 g/g ZnS.

B. Die Banden und ihre Eigenschaften.

Die Emission der ZnSMn-Phosphore umfaßt in beinahe allen Fällen nur die bereits bekannte gelbrote α-Bande; außerdem zeigte sich das Auftreten einer blauen (β) und einer roten (γ) Bande.

Das bei den CaMn-Phosphoren beobachtete Schwanken der Farbe der α-Bande[1]) konnte auch hier festgestellt werden, wenn es auch nicht so auffallend in Erscheinung tritt, ohne daß sich gesetzmäßige Zusammenhänge in der Präparation ergaben. Die blaue β-Bande tritt nicht sehr häufig auf und ist bei gewöhnlicher Temperatur meist nicht sichtbar.

Die rote γ-Bande konnte sehr deutlich an zwei Phosphoren (Tab. II, 7 und 12) beobachtet werden, zeigt jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr raschen Abfall.

Spektrale Lage und Erregungsverteilung. (Vgl. Tab. IV.) Das bei ZnCu beobachtete Variieren der *d*-Maxima von Phosphor zu Phosphor trat auch hier auf. Besonders auffallend war ferner bei den αd-Maxima, namentlich bei d_2, die starke Wanderung der Maxima bei Belichtung wie bei ZnCu.[2])

1) P. Lenard, Ann. 15. S. 259. 1904.

2) Dies ist um so bemerkenswerter, als nach B. Gudden u. R. Pohl (Zeitschr. f. Phys. 2. S. 181, 190. 1920) eine Änderung der Dielektrizitätskonstante bei ZnMn durch Belichtung nicht eintritt. Vgl. Anm. 2 S. 201.

Tabelle IV.

ZnSMn.

Bande	Emission	Erregungsmaxima $\mu\mu$				Bemerkungen
	$\mu\mu$	d_1	d_2	d_3	d_4	
α	577	420	360	300	(255)	Über das Auftreten von
β	460	370	—	—	—	$\alpha\, d_0$ = (450 bis 460) vgl.
γ	615	—	365	—	—	S. 206, Anm. 2

Es ist zu beobachten, daß d_1 meist viel weniger gut auftritt als d_2, welches immer sehr gut ausgebildet ist und bei kurzer Belichtung oft allein erscheint, während d_1 im allgemeinen sehr langsam anklingt. d_3 und d_4 treten schwach und nicht häufig auf. Scharfe Maxima zeigten namentlich die Phosphore 28 (Tab. II) und 11 (Tab. III). Der m-Prozeß ist oft sehr stark entwickelt und reicht weit über das d-Maximum heraus (vgl. Fig. 3). Der Ultraviolettprozeß ist meist gut entwickelt, am besten zeigte ihn 16 (Tab. II).

Temperatureigenschaften.

Gelbe Bande (α): Der Bereich längeren Dauerleuchtens erstreckt sich von $-170°$, wo das Nachleuchten noch immer stark und dauernd ist bis gegen $+100°$. Der obere Momentanzustand wird ziemlich scharf bei $+190°$ erreicht.

Blaue Bande (β): ist bei Zimmertemperatur schon im oberen Momentanzustand; beginnt bei $-30°$ nachleuchtend zu werden und ist bei $-150°$ noch immer sehr dauernd.

Rote Bande (γ): bei $+20°$ immer nur sehr kurz auftretend, zeigt sie bei $+50°$ keine Aufspeicherung mehr; sie erreicht bei $-30°$ das beste Nachleuchten und ist bei $-100°$ schon wieder verschwunden.[1])

III. Die Phosphoreszenzerscheinungen anderer Schwermetalle.

1. Wismut.

Dieses Metall, bei den Erdalkaliphosphoren so helles und dauerndes Nachleuchten ergebend, zeigte im ZnS bei gewöhnlicher Temperatur ein schwaches düster rötliches (manchmal

1) Die Ausleuchtung und Tilgung der ZnMnα-Bande vgl. bei P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilg. III". Heidelberg. Akad. 1918, A, 8. S. 62.

auch schwach grünliches) Nachleuchten. Schon die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen läßt jedoch deutlich drei Banden erkennen, die denn tatsächlich bei tiefen Temperaturen gutes Nachleuchten zeigen. Bemerkenswert ist bei diesen Phosphoren die deutliche Schichtung, wenn man sie nach der Präparation aus dem Tiegel nimmt und belichtet.

Eine Aufzählung wichtigerer ZnBi-Phosphore gibt Tab. V.

Tabelle V.

ZnSBi.

Zahl	g Bi auf 1 g ZnS	Temperatur ° C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	*m*-Prozeß Int.	*m*-Prozeß Farbe	Farbe des Aufleuchtens	Bemerkungen
1	0,0001	900	20	Na_2SO_4	schwach	blau u. rot	zuerst blau, dann rot	
2	0,0005	900	25	$Na_2SO_4+MgF_2$	mittel	blau u. rot	reines blau	
3	0,0008	850	15	KCl*)	—	—	blau, dann etw. grünlich	
4	0,001	750	10	NaCl	sehr stark	blau	rot u. blau	
5	0,001	900	4	NaCl	stark	blau	blau u. dann schwach rot	
6	0,001	900	30	Na_2SO_4	schwach	rötlich	blau u. rot	
*7	0,004	900	30	$Na_2SO_4+CaF_2$	stark	rot, bei tief. Temp. blau	blau u. rot, beide sehr stark	hellste Phosphore
*8	0,004	900	15	Li_2SO_4	stark	blau u. rot	blau u. stark rot	hellste Phosphore
9	0,004	1000	25	KCl[+CaF_2]*)	schwach	—	nur blau	
10	0,004	1100	25	Li_2SO_4	0	—	blau u. rot, schwach	
11	0,004	1200	30	KCl[+CaF_2]*)	schwach	rot	blau u. rot, schwach	
12	0,006	1150	30	KCl[+CaF_2]*)	„	„	nur rot	
13	0,008	900	30	$Na_2SO_4+CaF_2$	„	„	blau u. sehr stark rot	heller Phosphor
14	0,01	1200	30	KCl	„	rötlich	sehr schwach	

*) Das zu diesen Phosphoren angewendete ZnS war zunächst ohne Bi-Zusatz mit KCl 30 Min. auf 900° vorgeglüht, dann wurde Bi zugesetzt und wie oben angegeben geglüht, ohne erneuten Zusatz von KCl.

Die einzelnen Reihen entsprechen den betreffenden Reihen in Tab. II. Die Angaben über Farbe des Aufleuchtens beziehen sich, wenn nicht anders bemerkt, auf Belichtung bei — 180° und nachheriges Erwärmen. Die Beobachtung der Erregungsverteilungen wurde derart ausgeführt, daß die Phosphore in

dem in Fig. 2 abgebildeten Apparate bei $-170°$ erregt wurden; beim Erwärmen kommen die Maxima mit großer Deutlichkeit zum Vorschein. Die spektrale Untersuchung und die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen ergaben folgende Eigenschaften der Banden:

Blaue Bande (α): $\lambda = 455\ \mu\mu$; $d_1 = 397\ \mu\mu$; $d_2 = 330\ \mu\mu$. Beginnt bei $-40°$ zu erscheinen und bleibt bis gegen $-125°$. Das Nachleuchten bei $-160°$ ist sehr schwach.

Grüne Bande (β): $\lambda = 525\ \mu\mu$; $d_2 = (345)\ \mu\mu$. Bei gewöhnlicher Temperatur meist schwach, bei $-180°$ nicht mehr nachleuchtend; bei nachherigem Erwärmen ungefähr von $-80°$ an nach der α-Bande allmählich erscheinend und dann bis zu $+20°$ bleibend.

Rote Bande (γ): $\lambda = 620\ \mu\mu$; $d_1 = (400)\ \mu\mu$; $d_2 = 330\ \mu\mu$; $d_3 = (290)\ \mu\mu$. Ist auch bei $+20°$ etwas dauernd, bei $-60°$ gut sichtbar und verschwindet allmählich unter $-80°$. Bei den hier angewandten Präparationsbedingungen war sie meist am besten entwickelt.[1])

2. Blei.

Auch diese Phosphore geben bei Zimmertemperatur kein die Intensität 1—2 überschreitendes Nachleuchten, zeigen jedoch wieder nach Bestrahlung bei tiefer Temperatur und darauf folgender Erwärmung sehr helles Aufleuchten, welches bei den hier dargestellten Phosphoren (vgl. Tab. VI) meist weißlich blau mit Übergang in grün war, entsprechend dem Zusammenwirken einer blauen, gelben und grünen Bande.

Die spektralen und Temperatureigenschaften sind folgende:

Grüne Bande (α): $\lambda = 500\ \mu\mu$; $d_2 = 340\ \mu\mu$. Zeigt bei Zimmertemperatur etwas Dauer, wird bei tieferen Temperaturen heller und ist bei $-130°$ schon verschwunden.

Blaue Bande (β): $\lambda = 455\ \mu\mu$; $d_1 = 330\ \mu\mu$. Ihr Dauerbereich liegt zwischen $-120°$ und $-20°$. Unterhalb $-60°$ ist sie bereits abnehmend. Sie kann ziemliche Helligkeit erreichen.

Gelbe Bande (γ): $\lambda = 585\ \mu\mu$; $d_1 = 400\ \mu\mu$. Diese Bande, im Nachleuchten meist nur schwach auftretend, zeigte sich bei

1) Auch bei CaSeBi, das ebenfalls tiefe Temperaturlagen besitzt, ist γ leichter zu guter Entwicklung zu bringen als α; vgl. F. Kittelmann, Ann. d. Phys. 46. S. 182. 1915.

Tabelle VI.

ZnSPb.

Zahl	g Pb auf 1 g ZnS	Temperatur °C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	*m*-Prozeß Int.	*m*-Prozeß Farbe	Aufleuchten
1	0,0001	900	100	$K_2B_6O_{10}$	schwach	gelb, kein grün	schwach, von rötlichgelb über weißlich in grün übergehend
2	0,0002	850	12	$Na_2SO_4 + CaF_2$	hell	grün, in d. Kälte gelb	blau, dann in gelbgrün übergehend
3	0,0002	900	10	NaCl	„	blau u. rötlich gelb	blau u. gelb schwach, grün werdend
*4	0,0002	900	15	K_2SO_4	„	grün, in d. Kälte gelb	sehr hell blau, dann in deutl. gelb übergeh., schließlich grün
5	0,0002	1050	15	$ZnO + K_2B_6O_{10}$	schwach	rötlichgelb	blau, in grün übergeh.
6	0,0005	900	25	$MgF_2 + KCl$	„	rötlichgelb	rötlichgelb, dann weißlich werdend

einigen Phosphoren sehr hell bei Behandlung mit Kathodenstrahlen und tritt auch bei den härteren der ZnPb-Phosphore in der Farbe ihres Tribolumineszenzleuchtens auf.

3. Silber.

Diese Phosphore sind ausgezeichnet durch ihre bei tiefen Temperaturen auftretende sehr helle blaue Emission, die zu

Tabelle VII.

ZnSAg.

Zahl	g Ag auf 1 g ZnS	Temperatur °C.	Dauer Min.	Schmelzmittel	*m*-Prozeß Int.	*m*-Prozeß Farbe	Aufleuchten
1	0,00006	900	15	$LiSO_4 + Li_3PO_4$	sehr hell	blau, bei tief. Temp. gelb	violett und etwas gelb
2	0,00006	900	20	CaF_2	schwach	gelb u. etwas grün	violett
3	0,0001	950	15	$CaF_2 + Na_2SO_4$	mittel	blau u. gelb gemischt	violett (nicht stark), dann etwas gelb
4	0,0001	1100	50	$CaF_2 + KCl$	schwach	gelb u. etwas grün	gelbgrün
*5	0,0002	900	10	„	hell	blau, bei tief. Temp. weißl.	hell violett und etwas gelb
*6	0,0002	900	30	„	mittel	grün u. etwas blau	hell violett, in grün übergeh.

den hellsten hier untersuchten gehört. Außerdem zeigte sich noch grünes und gelbes Leuchten. Einige Bereitungsvorschriften sind in Tab. VII mitgeteilt.

Die Bandeneigenschaften sind folgende:

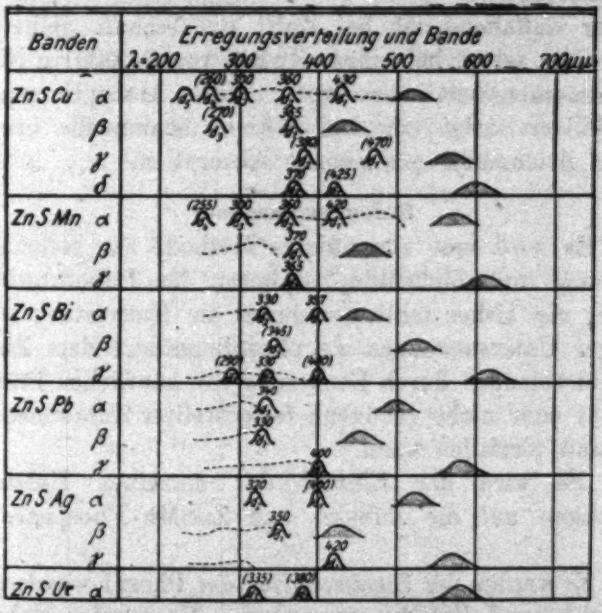
Grüne Bande (α): $\lambda = 525\ \mu\mu$; $d_1 = (400)\ \mu\mu$; $d_2 = (320\ \mu\mu$. Die Bande ist bei $+ 20°$ merklich, hat bei $- 70°$ ihr hellstes Nachleuchten und ist bei $- 170°$ bereits recht schwach.

Violette Bande (β): $\lambda = 430\ \mu\mu$; $d_1 = 350\ \mu\mu$. Hat bei $- 170°$ noch sehr gutes Nachleuchten; das Optimum liegt bei $- 120°$; gegen $- 30°$ verschwindet die Bande.

Gelbe Bande (γ): $\lambda = 570\ \mu\mu$; $d_1 = 420\ \mu\mu$. Tritt bei ungefähr $- 50°$ auf, ist auch mit Kathodenstrahlen gut sichtbar.

4. Uran.

Da diese Phosphore bereits Gegenstand physikalischer Untersuchungen[1]) gewesen sind, wurde auch dieser Schwer-



Die punktierten Linien stellen die Verteilung des m-Prozesses bei Belichtung mit Mg-Wasserfunken dar.

Fig. 3.

metallzusatz einer Untersuchung unterworfen. Sie zeigten in analoger Weise, wie die vorhergehenden hergestellt (mit einem

1) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 181. 1920.

durchschnittlichen Gehalt von 0,001 g Ur/g ZnS), als besonders charakteristisch eine gelbe Bande (α): $\lambda = 580\ \mu\mu$; $d_2 = (380)\ \mu\mu$; $d_3 = (335)\ \mu\mu$. Sie tritt sowohl im m-Leuchten als auch namentlich im Nachleuchten von $-80°$ aufwärts an auf und kann beträchtliche Intensität erreichen. Außerdem kam eine blaue Bande zur Beobachtung, die beim Aufleuchten nach Belichtung bei $-180°$ zuerst auftritt, allerdings nur in geringer Intensität. Ein ebenfalls auftretendes schwach grünes Leuchten ließ sich nicht mit Sicherheit von der ZnCuα-Bande unterscheiden.[1])

5. Nickel und Kobalt.

Von diesen beiden Metallen ergab trotz mehrfacher Versuche nur Co bei Behandlung mit Kathodenstrahlen eine einigermaßen helle und sehr scharfe Bande bei 565 $\mu\mu$; Ni zeigte weder bei tiefen Temperaturen noch unter Kathodenstrahlen merkliche Phosphoreszenz.

Sehr auffallend ist bei ZnNi die lebhaft gelbe Eigenfärbung, die selbst bei einem Zusatz von 0,00001 g Ni/g ZnS sehr bemerkenswert hervortritt. Das Absorptionsspektrum dieses Pulvers zeigt eine bei 515 $\mu\mu$ beginnende ins violett ziemlich gleichmäßig ansteigende Absorption.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine zuverlässige Methode zur gleichmäßigen Herstellung von Zinksulfidphosphoren im Laboratorium angegeben, die bisher fehlte, wodurch die Entwertung so vieler bisheriger Untersuchungen an phosphoreszierendem Zinksulfid oder „Sidotblende“ durch Benutzung von käuflichen Präparaten von nicht oder nicht genügend festgestellter Zusammensetzung in Zukunft fortfallen kann.

2. Es wird der Einfluß der einzelnen Herstellungsbedingungen auf die ZnSCu- und ZnSMn-Phosphore untersucht.

3. Es werden die Eigenschaften der Phosphoreszenzbanden von ZnSCu und ZnSMn angegeben. Es werden dabei auch

1) Ein von einer Fabrik als ZnS mit Ur-Zusatz zur Verfügung gestelltes Präparat mit grüngelbem Nachleuchten zeigte nicht diese ausgeprägten Eigenschaften, da diese, wenn überhaupt vorhanden, durch die noch vorhandenen starken Nebenphosphoreszenzen (hauptsächlich Cu) verdeckt waren.

die von Hrn. Lenard aus den in der Literatur vorliegenden Beobachtungen an käuflichen Präparaten über die Bandeneigenschaften gesammelten Angaben bestätigt, wodurch auch die Möglichkeit und Berechtigung gegeben ist, die früheren Literaturangaben in Hinsicht der verwendeten Phosphore einer nachträglichen Prüfung, Deutung und Verwertung zu unterziehen.

4. Es wird eine Reihe bisher unbekannter Phosphoreszenzbanden verschiedener Schwermetalle im Zinksulfid mitgeteilt und deren Eigenschaften untersucht.

5. Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Banden und ihrer Erregungsverteilungen gegeben (Fig. 3), wobei die serienmäßige Anordnung der Dauererregungsstellen, wie sie bei den anderen schon bekannten Phosphoren von Hrn. F. Schmidt (Ann. d. Phys. **64**. S. 718. 1921) nachgewiesen worden ist, deutlich in Erscheinung tritt.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Lenard für sein freundliches Entgegenkommen, welches die Inangriffnahme vorliegender Arbeit ermöglichte, und deren Durchführung er durch viele wertvolle Ratschläge stets gefördert hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Radiologisches Institut. Januar 1921.

(Eingegangen 8. Februar 1921.)

2. *Die Selbstdiffusion in festem Blei; von J. Gróh und G. v. Hevesy.*

Vor kurzem haben wir gezeigt[1]), daß man die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die Atome (Moleküle) des geschmolzenen Bleis ihren Platz wechseln, dadurch ermitteln kann, daß man die Geschwindigkeit feststellt, mit welcher sich ein radioaktives Bleiisotop in geschmolzenem Blei verbreitet. Wir wollen jetzt über Versuche berichten, deren Zweck die Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in *festem* Blei ist.

Die außerordentlich großen Widerstände, die dem Platzwechsel in festem Zustande entgegenstehen, ließen von vornherein in festem Blei eine äußerst langsame Selbstdiffusion erwarten; wir haben deshalb darauf verzichtet, bei Zimmertemperatur Versuche anzustellen und suchten vielmehr die Selbstdiffusion in erwärmtem, etwa 46° unterhalb seines Schmelzpunktes gehaltenem Blei zu bestimmen.

Mehrere Versuchsreihen mit der Versuchsdauer von 1 bis 3 Monaten ergaben, daß die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Bleis bei 280°, also 46° unterhalb seines Schmelzpunktes, kleiner als 0,001 cm²/Tag ist. Wir haben dann eine Versuchsreihe angestellt, bei der etwa 2 cm lange Bleifäden über 400 Tage lang erwärmt worden sind; diese Fäden bestanden — wie unten ausführlich beschrieben wird — aus einer $1^1/_2$ cm langen inaktiven und $^1/_2$ cm langen aktiven Bleischicht. Es ließ sich auch nach dieser langen Versuchszeit keine Diffusion des aktiven Bleiisotopen im inaktiven Blei nachweisen. Die Selbstdiffusionskonstante des festen Bleis ist demnach auch bei der Temperatur von 280° noch kleiner als 0,0001 cm²/Tag, welche Größe unter den gegebenen Bedingungen noch mit Leichtigkeit hätte ermittelt werden können.

1) J. Gróh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. 63. S. 85. 1920.

Dieses Ergebnis ist nicht ohne Interesse, namentlich wenn man es mit dem der bekannten Roberts-Austenschen[1]) Versuche vergleicht. Roberts-Austen ließ Gold in festes Blei diffundieren und fand die in der Tabelle angegebenen Diffusionskonstanten, in der auch unser Versuchsresultat aufgenommen ist.

T	Gold in Blei D in cm²/Tag	Blei in Blei D in cm²/Tag
100°	0,00002	—
165°	0,0045	—
200°	0,0075	—
251°	0,026	—
280°	—	< 0,0001

Schon bei 251° erfolgt demnach die Diffusion des Goldes in Blei zumindest dreihundertmal schneller als die des Bleis in Blei bei 280°, also bei einer noch etwas höherer und so der Diffusion günstigerer Temperatur. Die Selbstdiffusion ist bei diesem, vom Schmelzpunkte nicht mehr sehr entferntem Wärmegrad noch immer außerordentlich langsam und dürfte z. B. bei Zimmertemperatur noch unvergleichlich geringer sein. Will man aus diesem Resultat auf die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion in anderen Metallen schließen, so muß noch berücksichtigt werden, daß das Blei zu den weichsten Metallen gehört und daß bei den härteren die Selbstdiffusion noch viel langsamer erfolgen dürfte.

Quantitative Angaben über die Diffusion von festen Metallen ineinander liegen nur von Roberts-Austen vor, dagegen ist die Metallurgie reich an qualitativen Erfahrungen die für die verhältnismäßig rasche Diffusion sich legierender fester Substanzen ineinander sprechen, von denen das rasche Ineinanderdringen von Eisen und Kohle[2]) bei 250° das bekannteste Beispiel bildet. Es ist demnach ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen der Diffusion zweier verschiedener fester Metalle ineinander und der Selbstdiffusion in festem Metall vorhanden, in völligem Gegensatze zur Diffusion in flüssigen

1) W. C. Roberts-Austen, Phil. Trans. 187. S. 404. 1896.
2) M. A. Colson, Ann. de Chim. et de Phys. 17. S. 221. 1846.

Medien. So haben wir[1]) für die Selbstdiffusionskonstante des flüssigen Bleis einen Wert erhalten, der von dem des Goldes in Blei nur ganz wenig verschieden ist.

Den hauptsächlichen Grund, warum die Selbstdiffusion im Blei so viel langsamer erfolgt als die des Goldes in Blei, sehen wir darin, daß das Gold, während es ins Blei hineindiffundiert, das Kristallgefüge lockert und sich dadurch die Fortpflanzung erleichtert. Man denke an den Fall einer zähen Flüssigkeit, die in eine gleichfalls sehr zähe Flüssigkeit hineindiffundiert, einmal soll nun das entstandene Flüssigkeitsgemisch ein gleichfalls sehr zähes sein, in einem anderen Falle soll die infolge der Diffusion erfolgende Vermischung der zwei Flüssigkeiten eine außerordentlich wenig viskose Flüssigkeit liefern, es ist klar, daß im zweiten Falle die Diffusion der zwei Flüssigkeiten ineinander außerordentlich viel schneller erfolgen wird als im ersteren Falle.

Während die Zähigkeit eines Flüssigkeitsgemisches in der Regel nicht wesentlich, jedenfalls nicht um mehrere Größenordnungen, verschieden von der seiner Bestandteile ist, kann der Reibungswiderstand, auf den die sich bewegenden Atome (Moleküle) in festen Körpern stoßen und der schon in seiner Temperaturabhängigkeit eine außerordentlich große Variabilität aufweist, auch durch Zusätze ganz wesentlich beeinflußt werden. Am deutlichsten äußert sich diese große Variabilität der Reibungswiderstände bei der Elektrizitätsleitung in festen Elektrolyten. Diese hat bekanntlich einen außerordentlich großen Temperaturkoeffizienten, der im wesentlichen nichts anderes ist, wie der Temperaturkoeffizient des Reibungswiderstandes, auf den die sich bewegenden Ionen stoßen. Hier werden Reibungswiderstände der verschiedensten Größenordnung angetroffen, und wir finden, daß ebenso wie die Temperaturerhöhung, so auch die Einführung eines fremden Bestandteiles in das Kristallgefüge dessen Eigenschaften derart zu beeinflussen vermag, daß der Platzwechsel der Ionen (Atome, Moleküle) viel leichter erfolgen kann.[2])

---

1) J. Gróh u. G. v. Hevesy, a. a. O.
2) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 148. 1920.

Eine äquimolekulare Mischung des KNO_3 und $NaNO_3$ leitet bei 220° 360 bzw. 460mal besser als das reine, gleichfalls feste KNO_3 bzw. $NaNO_3$ bei derselben Temperatur.[1]) Die äquimolekulare Mischung des KCl und NaCl bei 670° leitet sogar 670 bzw. 200mal besser als das reine KCl bzw. NaCl bei derselben Temperatur.[2]) Diese beträchtlichen Leitfähigkeitsunterschiede sind im wesentlichen dadurch verursacht, daß der Widerstand, welcher der Fortpflanzung der Ionen im Kristall entgegensteht, im Falle des KNO_3, $NaNO_3$ bzw. KCl, NaCl-Mischkristalls kleiner ist, als in dem seiner Bestandteile.

Es liegt nahe, zwischen dieser inneren Aufweichung des Kristalls durch Zusätze und der Schmelzpunktserniedrigung, welche sie hervorrufen, einen Zusammenhang zu suchen. Daß der Zusatz von KCl zum NaCl dessen Schmelzpunkt erniedrigt, bedeutet ja so viel, daß der Schmelzvorgang, d. h. die vollständige Auflockerung des Kristallgefüges, durch den Zusatz erleichtert wird. Dann müssen aber die Dissymmetrien, hervorgerufen durch die Einführung eines fremden Bestandteils in den Kristall, auch den extremen Elongationen, die zum Platzwechsel führen, günstig sein; denn der Schmelzvorgang erfolgt zwar diskontinuierlich, eingeleitet wird er aber durch eine allmähliche, mit der Temperaturzunahme steigende Auflockerung des Gefüges, die sich deutlich im kräftigen Temperaturkoeffizienten des elektrolytischen Leitungsvermögens fester Elektrolyte kundgibt; die Leitfähigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes ist, wenn auch noch viel kleiner als in der Schmelze, doch schon recht merklich.

Es ist aber durchaus nicht gesagt, daß alle die übrigen Metalle leichter ins Blei hineindiffundieren als die eigenen Atome; wir versuchten gleichzeitig mit dem Bleiisotop Radium D auch Polonium (das ein Homolog des Tellurs ist), ins Blei hineindiffundieren zu lassen, jedoch ohne ein positives Resultat zu erzielen.

Diffusionsversuche in festen Körpern beanspruchen unter anderem deshalb ein so großes Interesse, weil man aus ihrem Ergebnis auf die Größe des Widerstandes schließen kann,

1) A. Benrath, Zeitschr. f. phys. Chem. 64. S. 694. 1908.
2) A. Benrath u. J. Wainoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 513. 1914.

welcher der Verschiebung der einzelnen Atome innerhalb des Kristallgefüges entgegensteht. Diffusionsversuche nach der Art der Roberts-Austenschen sind jedoch nicht geeignet, uns über diesen Punkt den verlangten Aufschluß zu geben. Wollte man aus den Roberts-Austenschen Daten auf die Trägheit des Platzwechsels des festen Bleis schließen, so käme man zu einem ganz falschen Resultat, wogegen uns die Anwendung radioaktiver Indikatoren, d. h. die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit eines Bleiisotopen in Blei, die gewünschte Aufklärung liefert.

Die Ausführung der Versuche.

Das Aufeinanderschichten des aktiven und inaktiven Bleis geschah auf die bereits geschilderte Art.[1]) Das inaktive Blei wurde in einem Schenkel der Y-förmigen Hartglasröhre im Vakuum eingeschmolzen, und nachdem es erstarrt war, das im anderen Schenkel befindliche geschmolzene aktive Blei daraufgegossen, wodurch ein zusammenhängender Metallzylinder entstand. Während wir bei der Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in geschmolzenem Blei als aktives Material mit ThB indiziertes gewöhnliches Blei verwendet haben, war dieses Verfahren hier nicht mehr angängig, da das ThB mit der Halbwertzeit von 10,6 Stunden abklingt und unsere Versuchszeit über ein Jahr betrug. Wir haben deshalb als aktives Material das Joachimstaler Blei gewählt, ein Gemenge von gewöhnlichem Blei, Uranblei und RaD. Von diesen drei Bleiisotopen ist allein das RaD aktiv und dieses auch nur in so geringem Maße, daß seine Strahlung sich zur Feststellung der vorhandenen RaD-Menge nicht eignet; einen bequemen Rückschluß auf die vorhandenen RaD-Mengen gestattet jedoch die α-Strahlung seines Folgeproduktes, des Poloniums.

Ein anderer Punkt, in welchem die hier befolgte Arbeitsweise von der bei der flüssigen Diffusion verfolgten abwich, war, daß wir nach dem Aufeinanderschichten des aktiven und inaktiven Bleis die Grenzfläche beider mit einer Stichflamme nochmals geschmolzen haben, um einen vollständigen Kontakt zwischen den zwei Bleiarten zu erhalten, der naturgemäß für

1) J. Gróh u. G. v. Hevesy, a. a. O.

eine ungestörte Diffusion von größter Wichtigkeit ist. Wir erhielten so eine vollständig zusammenhängende Säule, wobei allerdings eine Vermischung der scharfen Grenzfläche zwischen dem aktiven und inaktiven Blei unvermeidlich war. Um diesen Umstand Rechnung zu tragen, verfuhren wir folgendermaßen:

Die auf die geschilderte Weise gegossene Bleisäule wurde mit der Laubsäge in zwei vertikale Schnitte zersägt; der eine so gewonnene Faden in einer evakuierten Glasröhre eingeschmolzen und diese dann in einem elektrischen Widerstandsofen untergebracht. Nach dem Versuch wurde der Faden an den drei mit Tusche bezeichneten Stellen durchschnitten und so in vier gleiche Teile gesondert. Der zweite vertikale Schnitt wurde an den entsprechenden Stellen bereits vor dem Versuch durchschnitten und diente als Kontrolle. Bezeichnen wir mit I die aktive Bleischicht, so zeigte sich Schicht II wegen der Vermischung der Grenzfläche gleichfalls etwas aktiv; diese bereits vor der Diffusion gefundene Aktivität konnte aber von der nach der Diffusion gefundenen abgezogen und die Vermischung der Grenzfläche auf diese Weise berücksichtigt werden. Der geschilderten Korrektion wäre jedoch nur in dem Falle eine Bedeutung zugekommen, wenn der Versuch positiv ausgefallen wäre, da wir jedoch in den Schichten III und IV keine den natürlichen Abfall nennenswert übersteigende Aktivität fanden, war sie belanglos.

Um die α-Aktivität der einzelnen Schnitte genau messen zu können, haben wir auch hier, wie bei den Versuchen, die zur Ermittlung der Selbstdiffusion in flüssigem Blei dienten, die Bleistücke ausgewalzt und die Aktivität der so gewonnenen Münzen im α-Elektroskop gemessen. Die gesamte Fadenlänge betrug 16 bis 20 mm. Wesentlich kürzere Fäden zu gießen und sie auf die geschilderte Art zu schichten, dürfte auf außerordentliche Schwierigkeiten stoßen.

Die α-Aktivität des Poloniums, welche das Elektroskop anzeigt, ist nur dann ein Maß der Menge des vorhandenen Bleiisotopen (RaD), wenn das RaD und das Po in radioaktivem Gleichgewichte sich befinden. Die RaD-Menge, die in den ersten vier Monaten diffundiert ist, war nach dem Ablauf von 14 Monaten, nach welchem die Messung geschah, zu über 80 Proz., die in den zweiten vier Monaten diffundiert ist, zu

über 50 Proz. in radioaktivem Gleichgewichte gewesen. Das Ausbleiben jeder nennenswerten Aktivität, sowohl in der Schicht IV wie III, ermöglicht uns, die Diffusionskonstante sowohl des Bleis in Blei, wie des Poloniums in Blei bei 280° zu kleiner als 0,0001 cm^2/Tag festzustellen, ohne die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen dem RaD und dem Po genau zu verfolgen. Wir beabsichtigen jedoch, diesen Vorgang im Laufe des nächsten Jahres weiter zu verfolgen und dadurch die festgestellte obere Grenze der erwähnten Diffusionskonstanten womöglich weiter hinausschieben zu können. Wir sind ferner mit der Ausarbeitung andersartiger Methoden beschäftigt, welche die Ermittlung kleinerer Diffusionskonstanten, als die erwähnten, ermöglichen.

Wir möchten noch erwähnen, daß wir auf die geschilderte Art zwölf Bleifäden hergestellt, einzeln in evakuierten Glasröhren untergebracht und im elektrischen Widerstandsofen 400 Tage erwärmt haben. Die Ofentemperatur, die zwischen 270 und 290° schwankte, haben wir ständig mit einem Quarzthermometer verfolgt, da wir bei ähnlichen Versuchen mit dauernd erwärmten Glasthermometern schlechte Erfahrungen gemacht haben.

Zusammenfassung.

Um die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des festen Bleis zu ermitteln, haben wir die Diffusion des Bleiisotopes Radium D in festem Blei bei 280° über ein Jahr lang verfolgt. Die Diffusionskonstante zeigte sich auch bei dieser, nur 46° unterhalb des Schmelzpunktes liegenden, Temperatur noch kleiner als 0,0001 cm^2/Tag. Die Selbstdiffusion in Blei erfolgt demnach zumindest dreihundertmal langsamer, als die Diffusion von Gold in festem Blei bei derselben Temperatur.

Budapest, Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule 1915—1921.

(Eingegangen 26. Februar 1921.)

3. *Die elektrolytische Ventilwirkung;* *von A. Günther-Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I. Die Erscheinungen bei der Formierung des Tantals.

1. Übersicht über die verschiedenen Erscheinungsgruppen der elektrolytischen Ventilwirkung.

Die umfangreiche Gruppe von Erscheinungen, die man unter dem Namen elektrolytische Ventilwirkung zusammenzufassen pflegt, wurde zuerst am Aluminium entdeckt und führte zu zahlreichen Untersuchungen an diesem Metalle. Später wurde die elektrolytische Ventilwirkung an einer Reihe weiterer Metalle, sowohl in wäßrigen als auch in nichtwäßrigen Lösungen beobachtet. Bis jetzt ist sie festgestellt:

in wäßrigen Lösungen an: Be, Mg, Zn, Cd, Al, Nb, Ta, Sb, Bi, W, U;

in absoluter Schwefelsäure außerdem an: Cu, Sn, Pb;

in geschmolzenen Salzen an: Al, Ta.

Seit 1906 habe ich in verschiedenen Veröffentlichungen[1]) das ganze Gebiet zu umfassen gesucht und die typischen Erscheinungen der elektrolytischen Ventilwirkung beschrieben.

Bei dem außerordentlichen Umfange des Gebietes konnte diese erste Durchforschung nur eine Rohaufnahme sein. Es kam noch hinzu, daß diese erste Aufnahme dadurch wesentlich erschwert wurde, daß sie sich anfangs ganz auf das Aluminium stützte, da dieses, von dem damals nur schwer erhältlichen Tantal abgesehen, die Erscheinungen am ausgeprägtesten zu zeigen schien.

1) Ann. d. Phys. 21. S. 929. 1906; 22. S. 543. 1907; 23. S. 226. 1907; 24. S. 43. 1907; 25. S. 775. 1908; 26. S. 372. 1908; 28. S. 787. 1909; 31. S. 1053. 1910; 34. S. 657. 1911; 41. S. 593. 1913; 44. S. 1106. 1914. Zeitschr. f. Elektrochem. 14. S. 333. 1908; 17. S. 510. 1911; 18. S. 326. 1912; 18. S. 22. 1912; 19. S. 122. 1913; 20. S. 307. 1914; 20. S. 592. 1914.

Später ergab aber der Vergleich mit den am Tantal gewonnenen Ergebnissen, daß die klaren Gesetzmäßigkeiten der elektrolytischen Ventilwirkung gerade beim Aluminium durch sekundäre Störungen so verwischt werden, daß sie oft nicht mehr zu erkennen sind.

Zum Teil sind diese Störungen wohl durch die Verunreinigungen des Handelsaluminiums, vor allem das Eisen, verursacht, zum großen Teil aber finden sie ihre Erklärung darin, daß das Aluminium selbst in den meisten Elektrolyten, in denen es Ventilwirkung zeigt, nicht hinreichend unlöslich ist.

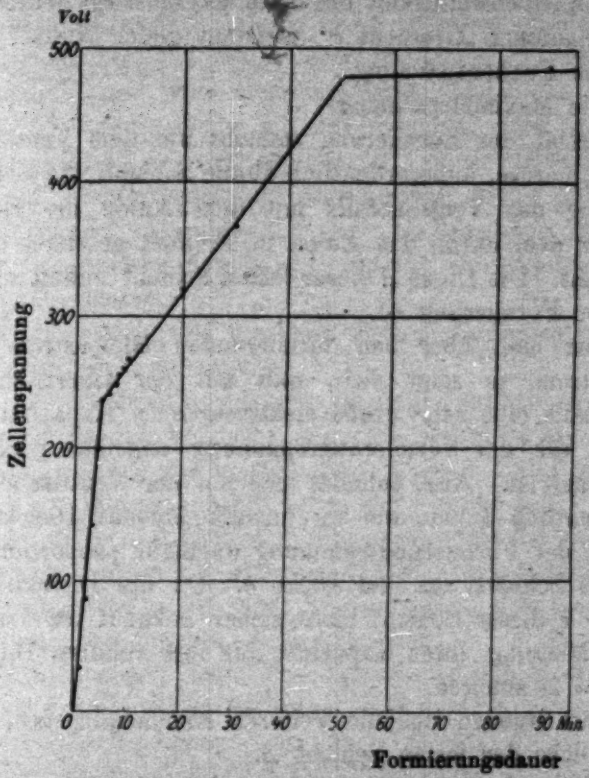
Die Herausarbeitung der Begriffe „vollständige Ventilwirkung" und „unvollständige Ventilwirkung" ist eine der wichtigsten Ergebnisse der ersten Durchforschung des Gebietes. Vollständige Ventilwirkung liegt vor, wenn die Löslichkeit des Ventilmetalles im Elektrolyten so gering ist, daß sie die Erscheinungen nicht mehr beeinflußt. Unvollständige Ventilwirkung ist vorhanden, wenn die Erscheinungen durch die Löslichkeit des Ventilmetalles beeinflußt werden. Wenn bei der Formierung eines Ventilmetalles Metallmengen in Lösung gehen, die nach Zehnteln Milligramm auf das Quadratzentimeter Oberfläche rechnen, so bewirken sie schwere Komplikationen der ursprünglichen Erscheinungen.

Die Untersuchung der vollständigen Ventilwirkung wird jetzt dadurch begünstigt, daß das Tantal, das in allen Elektrolyten vollständige Ventilwirkungen zu zeigen scheint, in großer Reinheit und in Drähten und Blechen fast jeder gewünschten Größe zur Verfügung steht.

Zur Einführung in die Untersuchung soll im folgenden eine Übersicht über die wichtigsten einzelnen Erscheinungsgruppen gegeben werden, die unter den Begriff elektrolytische Ventilwirkung fallen.

Wenn eine elektrolytische Zelle aus einem Ventilmetall als Anode, einem geeigneten Elektrolyten und einem beliebigen indifferenten Metall als Kathode mit einer konstanten „Formierungs"stromdichte belastet wird, so steigt die Spannung an der Zelle anfangs proportional der Einschaltungsdauer an, bis bei einer gut definierten Spannung plötzlich auf der Oberfläche des Ventilmetalles äußerst feine Fünkchen erscheinen. Von nun an steigt die Spannung an der Zelle langsamer,

aber wiederum proportional der Zeit weiter, während die Fünkchen allmählich heller werden, bis bei einer zweiten ebenfalls scharf markierten Spannung eine neue Art von Funken auftritt und die Spannung völlig oder fast völlig zu wachsen aufhört. Die Formierung der Zelle ist zu Ende.



Formierung von Tantal in 0,05 normalem essigsaurem Natrium bei 2 Milliamp./qcm und Zimmertemperatur.

Fig. 1.

Die Spannung, bei der die ersten Funken erscheinen, habe ich Funkenspannung, die Spannung der Funken zweiter Art Maximalspannung genannt. Fig. 1 gibt ein typisches Beispiel für den Spannungsanstieg an einer Ventilanode während der Formierung.

Es sind demnach bei der Formierung folgende fünf Erscheinungsgruppen zu unterscheiden:

1. Die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs vom Beginn der Formierung bis zur Funkenspannung, abgekürzt mit „Gradient a" bezeichnet.

2. Die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs zwischen der Funkenspannung und der Maximalspannung „Gradient b".

3. Die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs jenseits der Maximalspannung „Gradient c" (meistens gleich Null).

4. Die Funkenspannung.

5. Die Maximalspannung.

Während der Formierung entsteht auf dem Ventilmetall eine feste, poröse, außerordentlich dünne Schicht, die aus einer Verbindung des Ventilmetalls mit dem Anion des Elektrolyten oder dem durch das Anion in Freiheit gesetzten Sauerstoff besteht. Die Dicke Δ dieser festen Schicht nimmt mit der Dauer der Formierung zu.

Lagert man über den formierenden Gleichstrom einen Wechselstrom, so zeigt sich, daß auf der Oberfläche des Ventilmetalls eine sehr große elektrostatische Kapazität ihren Sitz hat, die der Formierungsspannung ungefähr umgekehrt proportional ist. Also befindet sich auf der Ventilanode eine außerordentlich dünne, wie ein (unvollkommenes) Dielektrikum wirkende, der Formierungsspannung ungefähr proportional zunehmende Schicht von der Dicke δ. Da die Dielektrizitätskonstante ε dieser Schicht nicht sicher bekannt ist, läßt sich aus der Messung ihrer Kapazität nur ihre relative Dicke δ/ε (δ für $\varepsilon = 1$) ableiten.

Damit ergeben sich die weiteren Erscheinungsgruppen:

6. Dicke der festen Schicht Δ.

7. Dicke der wirksamen Schicht δ/ε.

Während der Formierung dient ein Teil des Formierungsstromes der Entwicklung entweichenden, also für die Formierung verlorenen Sauerstoffs, woraus sich der Begriff ergibt:

8. Wirkungsgrad der Formierung (Sauerstoffentwicklung).

Wird eine Ventilzelle an eine konstante Spannung gelegt, so nimmt der von ihr durchgelassene Strom mit der Dauer der Einschaltung anfangs schnell, dann immer langsamer, bis auf sehr geringe Werte, den Reststrom, ab:

9. Der Reststrom.

Läßt man die Spannung an einer formierten Zelle alle

Werte zwischen Null und der Formierungsspannung durchlaufen, indem man gleichzeitig den zu jeder Spannung gehörigen Strom mißt, so erhält man

10. Die statische Charakteristik $i = f(e)$.

Die bisherigen Untersuchungen der Erscheinungen der Flußrichtung haben ergeben, daß die elektrolytischen Ventile in der Flußrichtung unterhalb einer charakteristischen Spannung, der Mindestspannung, ebenso undurchlässig sind, wie in der Sperrichtung. Ein elektrolytisches Ventil ist also ein Gebilde, das in der einen Stromrichtung bei einer hohen (der Maximalspannung), in der anderen bei einer niedrigen Spannung (der Mindestspannung) durchlässig wird. Sobald die Durchlaßspannung erreicht ist, ist die Spannung am Ventil von der Stromstärke unabhängig, ein für Gasentladungsventile typisches Verhalten.

Es ergibt sich also die neue Erscheinungsgruppe:

11. die Mindestspannung.

In der Flußrichtung treten an den Ventilmetallen eigentümliche Erscheinungen auf, wenn die Kationen des Elektrolyten von Schwermetallen stammen. Daraus ergibt sich

12. Die Metallabscheidung in der Flußrichtung.

Jede dieser 12 Erscheinungsgruppen der elektrolytischen Ventilwirkung hängt in oft verwickelter Weise von den Variabeln Ventilmetall, Art und Konzentration des Elektrolyten Temperatur, Stromdichte, Spannung ab.

Die vorliegende erste Veröffentlichung der neuen Durcharbeitung des Gebietes beschränkt sich auf die Untersuchung der Erscheinungsgruppen:

1. Gradient a
6. Dicke der festen Schicht Δ
7. Dicke der wirksamen Schicht $\frac{\delta}{\varepsilon}$
8. Wirkungsgrad der Formierung (Sauerstoffentwicklung).

} über den Bereich des Gradienten a.

2. Untersuchungsverfahren und Schwierigkeiten der Untersuchung.

An Material stand ein von der Firma Siemens & Halske gelieferter Tantalstab von 4 mm Dicke und 200 mm Länge zur

Verfügung. Ferner ein Tantalblech von derselben Firma von 0,15 × 60 × 100 mm. Beide wurden vor Beginn jedes Versuchs sorgfältig hochglanzpoliert, und zwar erfolgte dieses Polieren jedesmal in genau der gleichen Weise.

Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß größte Vorsicht geboten ist, wenn man über die Formierung brauchbare Ergebnisse erhalten will. Erstens spielen die Oberflächenbeschaffenheit und die Vorbehandlung des Tantals eine wichtige Rolle, wie später ausführlich gezeigt werden wird.

Zweitens entstehen auf folgende Weise leicht sehr unangenehme Störungen: Wird ein frisch polierter Tantalstab mit einem unlöslichen oder passiven Metalle wie Platin oder Eisen (ohne irgendwelche Mitwirkung einer elektrischen Spannung) berührt und dann als Ventilanode benutzt, so geht ein wesentlicher Teil des Formierungsstromes, ja bei geringem Formierungsstrom bisweilen der gesamte Strom durch die berührte Stelle in den Elektrolyten und die Formierung wird entsprechend verzögert oder unterbleibt völlig.

Der Grund dürfte der sein, daß durch die Berührung Spuren des berührenden Metalls auf die Tantaloberfläche gelangen und dem Strom ermöglichen, die Formierung zu umgehen. Geht ein wesentlicher Teil des Stromes durch die berührte Stelle, so erkennt man die Störung leicht daran, daß von dieser Stelle aus lebhaft Gasblasen aufsteigen, während auf der übrigen Oberfläche die Gasentwicklung kaum merklich ist.

Versäumt man es also, die Tantalanode bei der Formierung im Auge zu behalten, so kann man aus dem Verhalten der Strom- und Spannungsmesser leicht zu der irrigen Ansicht geführt werden, das Tantal sei passiv geworden.

Nach einiger Zeit gehen die Spuren des Fremdmetalls so weit in Lösung, daß der Rest nicht mehr den gesamten Strom aufzunehmen vermag und eine langsame, allmählich beschleunigte Formierung beginnt. Man kann infolge dieser Störung die seltsamsten Formierungskurven erhalten.

Es ist also für die Versuche dringend erforderlich:

1. Jegliche Berührung der fertig polierten Tantalelektrode mit unlöslichen oder passiven Metallen wie Platin oder Eisen (z. B. durch gemeinsames Aufbewahren in einer Schublade), peinlichst zu vermeiden.

2. Die Tantalelektrode bei den Versuchen dauernd im Auge zu behalten.

3. Wasserstoff (Erhitzung durch Bunsenbrenner, kathodische Belastung) sorgfältig fernzuhalten. (Versuche darüber später.)

Trotz aller Vorsicht kommen öfter mäßige, bisweilen große Abweichungen bei der Formierung vor. Es wurden deshalb stets eine Anzahl gleicher Versuche gemittelt.

Der Tantalstab wurde in der Regel von oben her ohne besondere Isolierung der Stelle des Durchtritts durch die Flüssigkeitsoberfläche in den Elektrolyten eingetaucht. Das ist zulässig, solange man nicht wesentlich über die Funkenspannung hinausgeht.

Die angegebenen Spannungen sind Zellenspannungen, nicht die Spannungen zwischen Ventilanode und Elektrolyt. Diese letzteren durch Abziehen der Spannungsverluste im Elektrolyten und an der Kathode zu erhalten, erschien nicht nötig, da diese Spannungsverluste im Vergleich zu den Formierungsspannungen gering und annähernd konstant, im Mittel etwa gleich 3 Volt waren.

3. Die Dicke der wirksamen Schicht Δ.

Beim Aluminium hatte sich keinerlei Beziehung zwischen der Dicke der festen und der der wirksamen Schicht ergeben Während die letztere bei gegebener Formierungsstromdichte eindeutig durch die Formierungsspannung bestimmt ist, läßt sich beinahe jede beliebige Dicke der festen Schicht bei gegebener Formierungsspannung herstellen.[1]) Stets ist die Dicke der festen Schicht von höherer Größenordnung als die der wirksamen. So ergab sich beispielsweise bei Formierung von Aluminium in 0,1 äq. n. $Na_2B_4O_7$ bis 400 Volt mit verschiedener Stromdichte:

Stromdichte Milliamp./qcm	Formierungsdauer sec	Dicke der festen Schicht Δ/ε $\mu\mu$	Dicke der wirks. Schicht δ/ε $\mu\mu$
1,54	4560	1265	58,0
8,50	583	782	58,0
15,4	300	575	58,0
31,3	140	470	58,0

1) Zum Beispiel durch Formierung in Sulfatlösungen bei hoher Stromdichte und scharfer Kühlung des Aluminiums.

Hier entsteht die Frage, ob nicht bei vollständiger Ventilwirkung doch eine feste Beziehung zwischen der Dicke der festen und der der wirksamen Schicht und damit auch der Formierungsspannung besteht, die beim Aluminium durch die, in $Na_2B_4O_7$ allerdings kaum merkliche Unvollständigkeit der Ventilwirkung, verwischt ist.

Hierauf antworten die folgenden Versuche.

Die Untersuchung der Dicke der festen Schicht ist beim Tantal sehr viel leichter, weil sie beim Tantal sehr schöne, reine Interferenzfarben zeigt, aus denen man leicht auf ihre Dicke schließen kann, wenn man den Phasensprung bei der Reflexion des Lichtes am Metall kennt.

Bei den Versuchen am Tantal werden die Interferenzfarben stets bei hellem Tageslicht und nahezu senkrecht einfallendem und reflektiertem Licht beobachtet. Zur Umrechnung der Farben auf Schichtdicken diente folgende aus der Tabelle 26 des Kohlrausch abgeleitete Tabelle I. In der Anwendung dieser Tabelle steckt die Annahme, daß der Phasensprung in beiden Fällen derselbe ist. Diese Annahme wird durch die Erscheinungen bei der Ausbildung der festen Schicht gestützt (vgl. w. u.).

Tabelle I.

1. Ordnung		2. Ordnung		3. Ordnung	
Farbe	Dicke	Farbe	Dicke	Farbe	Dicke
Blau	77 $\mu\mu$	Rotviolett	280 $\mu\mu$	Blauviolett	570 $\mu\mu$
Weißlich	110 „	Blauviolett	290 „	Stahlblau	580 „
Gelbgrün	140 „	Stahlblau	320 „	Blaugrün	650 „
Gelb	185 „	Blaugrün	360 „	Gelbgrün	710 „
Orange	250 „	Gelbgrün	430 „	Gelb	740 „
Rot	270 „	Gelb	455 „	Orange	760 „
		Orange	470 „	Rot	770 „
		Rot	530 „	Grauviolett	830 „
		Rotviolett	550 „		

Wieweit die auf der Interferenz in dünnen Luftschichten beruhende Tabelle I auf die Verhältnisse der festen, porösen Oxydschicht anwendbar ist, muß dahingestellt bleiben, da ein sicheres Verfahren der Bestimmung der Schichtdicke Δ nicht vorliegt.

Zuerst wurde nun ebenso wie bei dem mitgeteilten Versuche am Aluminium die Formierungsstromdichte variiert, jedesmal formiert, bis die Interferenzfarbe zum dritten Male den gleichen Ton „Rot" hatte und die in diesem Augenblicke erreichte Formierungsspannung abgelesen.

Von ihr wurde in diesem Falle der besonders ermittelte Spannungsverlust im Elektrolyten und an der Kathode abgezogen. Der Elektrolyt war 0,05 normale KNO_3-Lösung.

So ergab sich:

Tabelle II.

Stromdichte Milliamp. / qcm	Formierungsdauer Min.	Formierungsspannung Volt
0,322	71	163,2
0,644	18	164,8
1,29	11	166,0
2,58	3,8	168,5
8,07	1,117	169,0

Während also die Formierungsstromdichte auf den 25fachen Wert gesteigert wurde, stieg die zu der gleichen Schichtdicke Δ gehörige Formierungsspannung nur um 3,5% und auch dieser geringe Anstieg erklärt sich noch daraus, daß die wirksame Schicht bei konstanter Dicke bei hoher Stromdichte eine etwas größere Spannung aufnimmt, als bei geringer Stromdichte, da der Spannungsverlust in ihr nur nahezu, nicht völlig von der Stromdichte unabhängig ist.

Also: Bei Variation der Stromdichte besteht strenge Proportionalität zwischen wirksamer Schicht δ und fester Schicht Δ.

In demselben Elektrolyten wurde sodann bei der konstanten Stromdichte von 2 Milliamp./qcm die Formierung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Bei einer Formierung bis 150 Volt ergab sich Tab. III.

Hier beginnt bei etwa 50,6° eine deutliche Zunahme der Dicke der festen Schicht, während die Dicke der wirksamen Schicht ungeändert bleibt. Vielleicht sind auch beim Tantal oberhalb dieser Temperatur die Störungen durch Löslichkeit nicht mehr zu vernachlässigen.

Tabelle III.

Temperatur °C	Formierungsdauer Min.	Interferenzfarbe	Schichtdicke Δ $\mu\mu$
8	2,6	gelbgrün	430
43	5,0	gelbgrün	480
62	9,5	gelb	455
76	11,0	rot	530
91	15,0	rotviolett	550

Weiter wurde der Elektrolyt variiert. Seine Konzentration war stets 0,05 normal, die Formierungsstromdichte 2 Milliamp./qcm, die Spannung, bis zu der formiert wurde, 180 Volt.

So ergab sich

Tabelle IV.

Elektrolyt	Dauer der Formierung bis 180 Volt Min.	Interferenzfarbe bei 180 Volt
Heptylsaures Na . . .	5,2	rot
Na_2MoO_4	8,5	rot
Na_2SO_3	4,2	rot
NaOH	72	rot
H_3PO_4	12,5	rot
H_2SO_4	4,2	rot
$Na_2B_4O_7$	24,7	rot
CH_3COONa	6,7	rot
K_2CdCy_4	10,2	rot
K_2HgCy_4	10,2	rot
$KAgCy_2$	4,3	trübe, grau
K_2ZnCy_4	4,6	rot
KCN	12,2	rot
KNO_3	4,5	rot
$NaPO_3$	38	rot

Sie zeigt, daß die Dicke der festen Schicht auch vom Elektrolyten ganz unabhängig ist, obwohl bei den benutzten Elektrolyten die Formierungsdauer von 4,2 Min. bei H_2SO_4 und Na_2SO_3 über 38 Min. bei $NaPO_3$ auf 72 Min. bei NaOH steigt, im letzten Falle also fast der gesamte Strom der Entwicklung entweichenden Sauerstoffs dient.

Die einzige Ausnahme, $KAgCy_2$, findet ihre Erklärung in der anodischen Abscheidung von Silberoxyd.

Tabelle V.

Formierungsdauer Min.	$t = 62°$ C Spannung an der Zelle Volt	Interferenzfarbe	Δ $\mu\mu$
1	8	—	—
2	17	—	—
3	28,5	violett	70
4	40	stahlblau	90
5	53	weißblau	110
6	67	gelbgrün	140
7	82	gelb	185
8	98	rotviolett	280
9	114	blau	320
10	131	grün	400
11	147	gelbgrün	430
12	163	rot	530
13	175	rotviolett	550
14	181	blauviolett	565
15	186	dunkelgrün	630
16	190	grün	660
17	193,5	grün	670
18	197	graugrün	680
19	200	graugrün	690
20	203	grau	730
21	206	bräunlich	750
22	210	rötlich	760
23	214	rötlich	790
24	217,5	rötlich	870
25	221	blauviolett	820

Tab. V und Fig. 2 geben ein Beispiel dafür, wie die Dicke der festen Schicht während der Formierung zunimmt. Die Formierung wurde in 0,05 normaler KNO_3-Lösung bei 2 Milliamp./qcm und 3° C, sowie bei 62° C ausgeführt.

Zum Vergleich wurde in Fig. 2 die durch Kapazitätsmessungen ermittelte Dicke δ/ε der wirksamen Schicht eingetragen.

Fig. 2 zeigt, daß Δ in fast ganz der gleichen Weise anwächst wie δ/ε.

Endlich wurde das Verhältnis $\Delta : \delta/\varepsilon$ unmittelbar ermittelt, indem die elektrostatische Kapazität einer Tantalanode von 11,77 qcm Oberfläche in 0,05 normaler KNO_3-Lösung bei Zimmertemperatur bei verschiedenen Formierungsspannungen in der Brücke gemessen und gleichzeitig die Interferenzfarben beobachtet wurden.

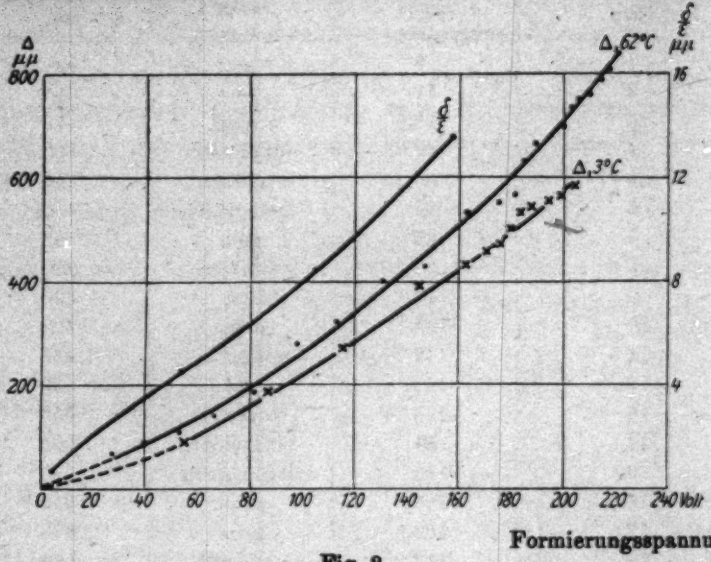


Fig. 2.

Liegt eine Tantalanode an einer konstanten Formierungsspannung, so wächst die Dicke der wirksamen Schicht zunächst langsam weiter und erreicht erst nach Tagen asymptotisch einen annähernd konstanten Wert, während der Reststrom gleichzeitig asymptotisch abnimmt.

Das bietet eine gute Gelegenheit, das Wachsen von Δ und δ bei konstanter Spannung zu beobachten.

Die Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengestellt. Hiernach steigt der Quotient $\Delta : \delta/\varepsilon$ mit zunehmendem δ/ε ganz regelmäßig und von der schwankenden Formierungsdauer unabhängig erst schneller, dann langsamer an.

Die eingangs gestellte Frage nach der Beziehung zwischen Δ und δ läßt sich also zusammenfassend dahin beantworten

Tabelle VI.

Einschaltungsdauer Min.	Formierungsspannung Volt	$\frac{\delta}{\varepsilon}$ $\mu\mu$	Interferenzfarbe	Δ $\mu\mu$	$\frac{\Delta}{\frac{\delta}{\varepsilon}}$
15	53,9	4,14	weißlich	110	26,6
37	53,9	4,17	weißlich	120	28,8
60	53,9	4,42	weißlich	120	27,2
280	53,9	4,56	grünlich	130	28,3
1440	53,9	4,72	gelbgrün	140	29,7
3	106,5	7,24	blauviolett	290	40,3
15	106,5	7,61	stahlblau	320	42,1
34	106,5	7,91	blau	340	43,1
88	106,5	8,04	blaugrün	355	44,2
180	106,5	8,23	blaugrün	360	43,8
540	106,5	8,52	blaugrün	380	44,6
1410	106,5	8,74	grün	400	45,8
149	159,6	11,88	rotviolett	550	46,3
265	159,6	12,31	blauviolett	570	46,3
1440	159,6	13,57	blaugrün	650	47,9
1656	159,6	13,72	grünblau	680	49,6
1960	159,6	13,83	grün	690	49,9
2510	159,6	14,21	grün	700	49,2
7260	159,6	15,28	grün	710	46,4

daß in der Tat zwischen beiden Größen beim Tantal eine feste nur von ihrer Größe abhängige, von der Formierungsstromdichte, dem Elektrolyten, der Temperatur (bis 50° C) unabhängige Beziehung besteht.

Ich glaube früher genügend wahrscheinlich gemacht zu haben, daß die wirksame Schicht eine Gasschicht ist, die sich in den Poren der festen Schicht unmittelbar am Ventilmetall befindet. Es liegt nun sehr nahe, die vorstehend festgestellte Beziehung zwischen Δ und δ durch die Annahme zu erklären, daß Δ und δ gleiche Dicke haben, daß also die Gasschicht stets die gesamte feste Schicht erfüllt und daß die Änderung des Quotienten $\Delta : \delta/\varepsilon$ auf Unstimmigkeiten in der optischen Messung von Δ zurückzuführen ist.

Gegen diese Annahme erheben sich jedoch zwei schwerwiegende Einwände. Der erste ist der, daß dann die Dielektrizitätskonstante ε der Gasschicht in der Form der festen Schicht gemäß Tab. VI ungefähr gleich 45 sein müßte.

Der zweite ergibt sich aus folgendem Versuch: Ein Tantalstab wird etwa 3 cm tief in 100% H_2SO_4 getaucht und darin bis 80 Volt formiert. Diese Formierung vollzieht sich außerordentlich rasch ohne Gasentwicklung. Sodann wird der Stab schnell abgespült, 10 cm tief in 0,05 normale KNO_3-Lösung getaucht und von neuem, und zwar jetzt bis 200 Volt mit 2 Milliamp./qcm formiert. Dann unterscheidet sich auf dem Stabe deutlich die in der Schwefelsäure vorformierte Zone 1 von der nicht vorformierten Zone 2 und es ergeben sich folgende Dicken Δ:

Tabelle VII.

Formierungsdauer Min.	Spannung Volt	Interferenzfarbe Zone 1	Interferenzfarbe Zone 2	Δ Zone 1 $\mu\mu$	Δ Zone 2 $\mu\mu$
0,25	60	rot	blau	270	100
0,50	74	rot	gelbgrün	270	140
1	98	blauviolett	rot	280	270
1,5	118	blauviolett	blau	300	320
2,0	138	blau	grün	320	400
2,5	158	grün	gelb	400	455
3,0	176	gelb	rot	455	530
3,5	189	rot	rotviolett	530	550
4,0	195	rot	blauviolett	540	570
4,5	199	rotviolett	grün	550	650

Nach Tab. VII hat das untere Ende des Tantalstabes bei der Vorformierung in der absoluten Schwefelsäure offenbar eine Oxydschicht von der Dicke 270 $\mu\mu$ erhalten. Man sollte nun erwarten, daß die Schicht auf dieser Dicke bleibe, bis in Zone 2 die gleiche Dicke erreicht ist, und dann beide gemeinsam weiterwüchsen. Statt dessen bleibt die Schicht der Zone 1 von etwa 130 Volt an dauernd um im Mittel 60 $\mu\mu$ hinter der der Zone 2 zurück.

Das wäre unmöglich, wenn die wirksame Schicht δ ebenso dick wäre wie Δ. Denn zwei sich um 60 $\mu\mu$ unterscheidende wirksame Schichten können nicht die gleiche Spannung aushalten und gleichmäßig weiterwachsen. Mindestens in Zone 2, also der Zone der normalen Formierung, muß $\Delta > \delta$ sein.

Damit fällt die ganze Annahme gleicher Dicke in sich zusammen.

Die Erklärung für das zunächst seltsame Verhalten der Schicht der Zone 2 ergibt sich aus der Ermittlung von δ/ε.

Bei 80 Volt ist δ/ε in wäßriger Lösung 6,3 $\mu\mu$, in absoluter Schwefelsäure dagegen 10,2 $\mu\mu$. Beim schnellen Abspülen und Wiedereinschalten ändert sich das in der Schwefelsäure hergestellte δ/ε kaum und ist dann in wäßriger Lösung imstande, etwa 126 Volt auszuhalten. Erst bei dieser Spannung beginnt also die Weiterformierung der Zone 1 und das Weiterwachsen von Δ_1, das inzwischen von Δ_2 um 60 $\mu\mu$ überflügelt worden ist. Fig. 3 läßt dieses Verhalten klar hervortreten.

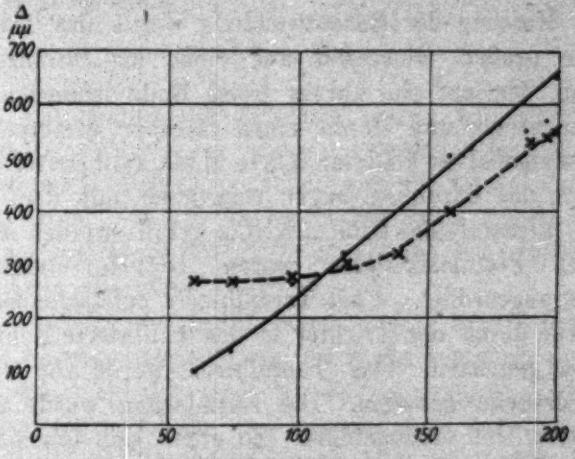


Fig. 3.

Es liegt also kein Grund vor, von der bisherigen Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante ε der wirksamen Schicht von 1 nicht sehr verschieden ist, abzugehen. Danach wäre also die feste Schicht Δ etwa 10—40mal so dick wie die wirksame Schicht.

Der formierende Strom bewirkt dreierlei:

a) Bildung der wirksamen Schicht,

b) Bildung der festen Schicht,

c) Entwicklung freien Sauerstoffs.

Von diesen drei Vorgängen sind nach den vorstehenden Versuchen a und b von allen Variabeln unabhängig, fest miteinander gekoppelt, derart, daß für jedes Sauerstoffatom, das die Gasschicht verstärkt, eine ganz bestimmte Anzahl Sauer-

stoffatome die feste Schicht verstärken müssen. Der Quotient $(a + b) : c$ dagegen ist in weiten Grenzen mit der Stromdichte, der Temperatur und dem Elektrolyten veränderlich.

Der Nachweis, daß Δ vom Elektrolyten unabhängig ist, führt zu der Annahme, daß auch die chemische Zusammensetzung der Schicht vom Elektrolyten unabhängig ist. Die Schicht muß also entweder aus Hydroxyd oder aus Oxyd bestehen. Im folgenden wird die zweite Annahme beibehalten werden.

4. Sauerstoffentwicklung. Porosität der festen Schicht.

Zur Messung der Gasentwicklung wurde das Tantalblech in einem großen Glasgefäß auf einen als Stromzuführung dienenden, bis auf ein kurzes freies Ende isolierten Tantaldraht aufgesetzt und durch einen darüber gestülpten Glastrichter festgehalten. Dieser führte in ein kalibriertes Glasrohr mit Hahn, das durch Ansaugen zusammen mit dem Trichter mit dem Elektrolyten, 0,05 n. KNO_3, gefüllt werden konnte.

Zwei Platinelektroden waren seitlich oberhalb des Trichters angeordnet. Vom Tantalblech aufsteigender Sauerstoff wurde durch den Trichter in das kalibrierte Rohr geleitet und dort gemessen. Das Tantalblech wurde vor und nach jedem Versuche gewogen. Die Formierung wurde stets bis zum dritten Rot durchgeführt. So ergab sich folgendes:

Tabelle VIII.

1.	Stromdichte Milliamp./qcm	0,322	0,644	1,29	8,07	Mittel
2.	Gewichtszunahme des Tantalbleches mg	4,7	4,2	4,1	4,4	4,35
3.	Aufgefangener Sauerstoff mg	4,16	1,81	2,98	0,79	—
4.	Gesamter Sauerstoff aus der Elektrizitätsmenge mg	14,15	7,15	8,76	6,66	—
5.	Summe 2 + 3 mg	9,86	6,01	7,08	5,19	—
6.	Differenz 4 − 5 mg	4,29	1,14	1,68	1,47	—
7.	Quotient $\frac{4}{2}$	0,332	0,585	0,468	0,661	—
8.	Gradient a Volt/Min.	2,79	10,25	19,0	152	—
9.	$\frac{\text{Gradient } a}{\text{Stromdichte}}$	8,66	15,9	14,7	18,9	—
10.	Quotient $\frac{1}{7}$	26,1	27,2	31,4	28,6	28,3

Die Tabelle zeigt, daß die stets zur gleichen Gewichtszunahme führende, also stets gleiche Dicke der festen Schicht von 770 $\mu\mu$ die gleiche Menge Sauerstoff enthielt. Die Porosität der festen Schicht ist von der Formierungsstromdichte unabhängig. Das Tantalblech hatte eine Oberfläche von 124 qcm, die Dichte von Ta_2O_5 ist 7,53. Wäre die feste Schicht kompakt, so müßte sie

$$124 \cdot 0{,}77 \cdot 10^{-4} \cdot 7{,}53 \, \frac{90}{458} = 14{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Sauerstoff enthalten. Da sie im Mittel $4{,}35 \cdot 10^{-3}$ g enthält, ist ihre Raumerfüllung

$$100 \cdot \frac{4{,}35}{14{,}8} = 29{,}4\,\%.$$

Daß die Summe der Reihen 2 und 3 von der theoretischen Sauerstoffmenge um so mehr abweicht, je geringer die Formierungsstromdichte, je größer also die Formierungsdauer ist, rührt daher, daß um so mehr Sauerstoff durch Diffusion im Elektrolyten verschwindet, je länger die Formierungsdauer und je kleiner die Stromdichte ist.

Da die Dicke der festen Schicht und die der Gasschicht durch die Formierungsspannung eindeutig bestimmt sind, wird die maximal mögliche Geschwindigkeit erreicht, wenn der Strom überhaupt keinen freien Sauerstoff entwickelt. Das Verhältnis: (Gewichtszunahme):(gesamten Sauerstoff aus der Elektrizitätsmenge) gibt also den Wirkungsgrad der Formierung an (Reihe 7).

Reihe 8 ist der Gradient a oder

$$\frac{\text{Spannungszunahme}}{\text{Zeit}},$$

Teilt man dieses durch die Stromdichte, so ergibt sich

$$\frac{\text{Spannungszunahme}}{\text{Zeit. Stromdichte}} = \frac{\text{Spannungszunahme}}{\text{Elektrizitätsmenge pro qcm}}.$$

Teilt man diesen Quotienten weiter durch den Wirkungsgrad (Reihe 7), so erhält man die maximal mögliche Spannungszunahme pro Milliamp./Min. pro qcm (Reihe 10). Diese muß von der Formierungsstromdichte unabhängig sein, was in Anbetracht der Unsicherheit der Wägungen der Reihe 2 befriedigend der Fall ist.

Danach ist der maximal mögliche Gradient a bei

$$\frac{1 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}} = 28{,}6 \frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}.$$

Dieser Wert gilt aber zunächst nur für das benutzte Blech in dem bei den Versuchen vorliegenden Zustand.

5. Einfluß der Vorbehandlung des Tantals.

Welchen Einfluß die Vorbehandlung auf die Formierungsgeschwindigkeit hat, wurde am Schluß der Versuche besonders festgestellt. Die Formierung wurde dabei stets mit 2 Milliamp./qcm in 0,05 n. KNO_3 bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Versuche ergaben, daß, während der Gradient a des unveränderten Tantals bei 40—45 Volt/Min. liegt, er infolge von Wasserstoffaufnahme auf etwa 100 Volt/Min. in die Höhe schnellt.

Daß Tantal gierig Wasserstoff aufnimmt und damit eine sehr spröde Verbindung bildet, ist bekannt.

Ob bei diesen, über die eben berechnete „maximal-mögliche" Formierungsgeschwindigkeit weit hinausgehenden Gradienten a, die Raumerfüllung der festen Schicht geringer, oder ob das Verhältnis $\Delta : \delta$ ein anderes ist, konnte noch nicht festgestellt werden.

Jedenfalls zeigen die Versuche, daß bei der Messung des Gradienten a auf die Vorbehandlung des Tantals der größte Wert zu legen ist.

6. Gradient a.

Wenden wir uns nunmehr dem Einfluß der einzelnen Variabeln auf den Gradienten a zu. Da ist zunächst der schon wiederholt gestreifte Einfluß der Stromdichte. Tab. VIII und die folgende Tab. IX zeigen übereinstimmend, daß der Wirkungsgrad der Formierung mit zunehmender Stromdichte anfangs rasch, später langsamer zunimmt.

Tabelle IX.

Stromdichte $\frac{\text{Milliamp.}}{\text{qcm}}$	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Gradient a $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$	5,93	20,0	40,3	103,7	227
$\frac{\text{Gradient } a}{\text{Stromdichte}}$	11,86	20,0	20,15	25,9	28,4
Wirkungsgrad	31,2	52,7	53,1	68,2	74,8 %.

Der Vergleich zwischen dem Tantalblech und dem Tantalstab ergab für letzteren als maximal möglichen Gradienten a;

$$38 \frac{\text{Volt}}{\text{Min.}} \text{ für } \frac{1 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}}.$$

Damit wurde der Wirkungsgrad der Tab. X und der der folgenden Tabellen berechnet.

Aus der Abnahme des Wirkungsgrades mit der Stromdichte entsteht die Frage, ob der Wirkungsgrad zugleich mit der Stromdichte Null wird, oder schon früher, so daß man mit sehr geringen Stromdichten an Tantal dauernd Sauerstoff entwickeln kann, ohne daß es sich formiert. Die folgenden Versuche zeigen, daß letzteres in der Tat der Fall ist.

1. Das Tantalblech mit 124 qcm wirksamer Oberfläche wurde mit 20 Milliamp. = 0,161 Milliamp./qcm in 0,05 n. KNO_3-Lösung bei Zimmertemperatur belastet.

Es ergab sich:

Einschaltungsdauer in Min.	Spannung in Volt
1	1,6
12	2,0
60	2,3
80	2,3
120	2,4

Einige Minuten nach dem Einschalten begann sichtbare Sauerstoffentwicklung. Der langsame Anstieg der Spannung über 2,1 Volt hinaus wurde dadurch hervorgerufen, daß die am Tantal überall haftenden Sauerstoffblasen den Querschnitt des Elektrolyten über dem Tantal verringerten. Wurde das Blech erschüttert, so daß die Blasen in die Höhe stiegen, so sank die Zellenspannung wieder auf 2,1 Volt.

Die Stromdichte, bei der die Passivität des Tantals in die Formierung übergeht, ist sehr von der Oberflächenbeschaffenheit und Vorbehandlung des Tantals abhängig.

Die Untersuchung dieser Passivität liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Die folgende Tabelle X gibt die Abhängigkeit des Gradienten a von der Konzentration des Elektrolyten für KNO_3 und CH_3COOK wieder. Die Formierungsstromdichte war überall 2 Milliamp./qcm.

Tabelle X.

1. KNO_3.

t	° C	15,7	17,3	17,4	19,0	21,0	20,2	19,5	18,3
Widerstand bei 20° C Ohm, cm		6,25	10,75	19,2	35,4	55,6	125	284	453
Gehalt in 100 ccm Lösung	g	22,8	11,4	5,7	2,85	1,43	0,715	0,358	0,179
Gradient a	$\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$	42,7	46,7	46,5	49,5	39,1	48,0	49,0	46,9

2. CH_3COOK Zimmertemperatur.

Widerstand bei 20 ° C Ohm, cm		21,0	7,7	10,7	13,7	27,5	55,0	110,0	200
Gehalt in 100 ccm Lösung	g	66,0	30,0	16,0	11,0	4,8	2,4	1,1	0,48
Gradient a		47	47	54	40	40	59	42	54

Die Tab. X zeigt, daß bei KNO_3 und CH_3COOK der Gradient a von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig ist. Die Frage, ob dieses bei allen Elektrolyten der Fall ist, wird später erörtert werden.

Die Unabhängigkeit des Gradienten a von der Konzentration ist jedoch nur so lange vorhanden, als nicht sehr konzentrierte Lösungen verwandt werden, wie folgender Versuch mit Schwefelsäure zeigt: (bei 2 Milliamp./qcm):

Tabelle XI.

Konzentration		Gradient a $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$
0,0093	n	47,0
0,05	„	48,0
0,20	„	47,0
1,05	„	49,0
(5 %)		51,0
20	„	60,0
65	„	96,0
84	„	120
92	„	240
100	„	36,0
103 [1])	%	

1) Anhydridüberschuß.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt konzentrierte Phosphorsäure.

Daß in absoluter Schwefelsäure die Formierung anders verläuft als in verdünnter Lösung, wurde bereits bei Besprechung der festen Schicht gezeigt.

Der Einfluß der Temperatur auf den Gradienten a wurde in 0,05 n. KNO_3 mit 2 Milliamp./qcm bei sechs verschiedenen Temperaturen untersucht.

Es ergab sich

Tabelle XII.

t ° C	Gradient a gem.	Gradient a ber.	Wirkungsgrad in %
3	61,8	59,6	81,4
18,5	45,4	49,2	59,7
29,7	44,3	38,3	50,4
60,5	17,6	17,8	23,4
77,0	13,8	13,4	17,6
91,3	8,80	9,4	12,4

Die Änderung des Gradienten a läßt sich mit ziemlicher Näherung auf die empirische Formel bringen:

$$\text{grad } a = \frac{93\,000}{1550 + t^2}.$$

Hiermit wurden die unter „berechnet“ angegebenen Werte gewonnen.

Der Wirkungsgrad der Formierung, der unmittelbar angibt, welcher Bruchteil des Formierungsstromes der Bildung der beiden Schichten dient, zeigt, daß die Schichtbildung mit steigender Temperatur immer schwieriger wird und ein immer größerer Bruchteil des Stromes freien Sauerstoff entwickelt, ein für die Theorie der Formierung wichtiges Ergebnis.

An einer Anzahl weiterer Elektrolyte der Konzentration 0,05 n. wurden die Gradienten a für 0° C und 100° C ermittelt und ihr Quotient gebildet. Die Stromdichte war überall 2 Milliamp./qcm.

Die Abnahme des Gradienten a mit zunehmender Temperatur verläuft in den meisten Elektrolyten nicht nach einer quadratischen Funktion wie bei KNO_3, sondern nahezu linear.

Tabelle XIII.

Elektrolyt	Grad. a bei 0° C	Grad. a bei 100° C	Quotient
KNO_3	62	8,05	7,7
$KMnO_4$	31,5	4,8	6,6
$Na_2B_4O_7$	45	10,5	4,3
Heptyls. Na	56	22	2,55
$K_2Cr_2O_7$	39	24,5	1,6
absolute Schwefelsäure .	240	94	2,55

Tab. XIII leitet zu dem Einfluß des Elektrolyten auf die Formierungsgeschwindigkeit über. Dieser wurde an 20 verschienen Elektrolyten in 0,05 n. Lösung mit 2 Milliamp./qcm bei Zimmertemperatur untersucht. Die Reihe der Elektrolyte wurde mit den Messungen dreimal durchlaufen, um Unregelmäßigkeiten der Vorbehandlung abzuschwächen.

Die folgende Tab. XIV enthält die Ergebnisse, und zwar ist in sie der Gradient a für die vier Spannungen 25, 50, 100, 150 Volt eingetragen. Die Elektrolyte lassen sich in drei Gruppen teilen. In der ersten nimmt der Gradient a mit steigender Spannung zu, in der zweiten ist er konstant, in der dritten nimmt er mit steigender Spannung ab.

In der Gruppe 1 befinden sich gleichzeitig die größten, in der Gruppe 3 die kleinsten Gradienten.

Der Gradient sinkt bei Na_2WO_4 bis auf 2,5. Das heißt in diesem Falle entwickeln 96,7 % des Formierungsstromes entweichenden Sauerstoff und 3,3 % bilden die beiden Schichten, während die entsprechenden Zahlen, z. B. bei Na_2SO_4, 54 % und 46 % sind.

Die Ursachen dieser seltsamen Verschiedenheiten harren noch der Aufklärung. Dabei ist nicht zu vergessen, daß die Löslichkeit des Tantals hierbei keine Rolle spielt. Es ist in allen Fällen merklich unlöslich.

Es entsteht bei Betrachtung der Tab. XIV die Frage, welcher Elektrolyt bei Mischungen von Elektrolyten mit verschiedenem Gradienten a dem anderen seinen Gradienten aufzwingt.

Tabelle XIV.

Elektrolyt	Gradient a $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$ bei 25 V.	bei 50 V.	bei 100 V.	bei 150 V.	Mittel
		Gruppe I.			
H_2O_2	42	47	50	62	—
$KAgCy_2$	47	48	49	55	—
		Gruppe II.			
K_2ZnCy_4	49	47	49	55	50
Heptyls. Na	49	50	48	50	49
Na_2SO_3	42	44	42	49	44
H_2SO_4	41	42	39	46	42
K_2CdCy_4	38	39	38	43	40
CH_3COONa	38	38	40	41	39
K_2HgCy_4	37	33	31	39	35
KNO_3	38	40	35	29	35
K_2CrO_7	29,2	29,3	—	—	29,3
		Gruppe III.			
KCN	31	28	26	22	—
$Na_2B_4O_7$	27	23	17	18	—
H_3PO_4	26	24	21	20	—
Na_2MoO_4	26	23	16	13	—
$NaPO_3$	24	9,2	6,2	6,2	—
$KMnO_4$	22	—	—	—	—
$KH_2Sb_2O_7$	16	7,2	5,0	3,3	—
NaOH	15	14	13	12	—
Na_2WO_4	8,1	3,5	2,5	—	—

Die Versuche darüber werden mit heptylsaurem Natrium und $NaPO_3$ ausgeführt.

Sie ergeben folgendes:

(0,05 n Lösungen, 2 Milliamp./qcm).

Tabelle XV.

Elektrolyt	Gradient a $\frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$ bei 50 V.	bei 100 V.
1. Heptyls. Na	72	72
2. 60 ccm heptyls. Na + 10 ccm $NaPO_3$	46	24
3. 60 „ „ „ + 20 „ „	19	8,6
4. $NaPO_3$	19	12

Die Werte liegen höher als in Tab. XIV, weil der Stab inzwischen mit Wasserstoff behandelt war.

Nach Tab. XV zwingt $NaPO_3$ sehr bald seinen geringeren Gradienten dem heptyls. Na auf.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Erscheinungsgruppen der elektrolytischen Ventilwirkung gegeben.

2. Beim Tantal besteht zwischen der Dicke der bei der Formierung gebildeten festen (Oxyd-) Schicht und der der wirksamen Schicht (Gasschicht) eine feste, nur von der Dicke beider Schichten abhängige, von der Formierungsstromdichte, dem Elektrolyten, der Temperatur unabhängige Beziehung.

3. Die Dicke der festen und die der wirksamen Schicht sind jedoch nicht identisch.

4. Die Raumerfüllung der festen Schicht beträgt etwa 30 %.

5. Es wird der Begriff Wirkungsgrad der Formierung entwickelt.

6. Der Wirkungsgrad der Formierung

a) nimmt mit steigender Formierungsstromdichte erst schneller, dann langsamer zu. Bei sehr geringer Stromdichte besteht Passivität;

b) ist von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig, solange die Konzentration nicht sehr groß wird;

c) nimmt mit steigender Temperatur ab;

d) ist vom Elektrolyten in einer Weise abhängig, für die sich noch keine Gesetzmäßigkeiten ergeben haben.

(Eingegangen 28. Februar 1921.)

4. *Über Lumineszenz von festen Lösungen; von Gerhard C. Schmidt.*

Im Jahre 1896[1]) habe ich nachgewiesen, daß eine große Anzahl von Anilinfarbstoffen, die, soweit bekannt, in keinem flüssigen Lösungsmittel fluoreszierten, zu leuchten vermögen, wenn man sie in gewisse organische Substanzen, wie Gelatine, Zucker, Amide, z. B. Succinamid, Benzamid usw. und Säuren, z. B. Benzoesäure, Phtalsäure usw. bettet. Ich faßte diese Präparate als feste Lösungen im Sinne van't Hoffs auf, d. h. als erstarrte Lösungen. Zugunsten dieser Annahme sprach die Tatsache, daß dieselben Farbstoffe auf Wolle, Papier und Seide, wobei wir es unzweifelhaft mit Adsorptionen zu tun haben, nicht leuchteten.

Es erhebt sich zunächst die Frage: Wie unterscheidet sich eine feste Lösung von einer Adsorption? Ich stelle mir vor, daß bei dem letzteren Vorgang der adsorbierte Stoff nur an der Oberfläche sich anlagert, ohne in das Innere hineinzudringen; bei der festen Lösung dagegen bildet der fremde Stoff einen Bestandteil des Kristallgitters oder, falls wir es mit einem amorphen Körper als Lösungsmittel zu tun haben, ist der gelöste Stoff in diesem ebenso verteilt, wie in einem flüssigen Lösungsmittel. Die Gesetze sind für beide Vorgänge ganz verschieden. Für die feste Lösung gilt das Henry-Nernstsche Verteilungsgesetz, d. h. es verteilt sich der Stoff A zwischen dem flüssigen Lösungsmittel B und dem festen Stoff C, mit dem er eine feste Lösung bildet, derart, daß K_B/K_C = Konst. ist, wo K_B bzw. K_C die Konzentration von A in B bzw. C bedeuten. Bei der Adsorption dagegen ist bei geringen Konzentrationen K_B^n/K_C = Konst., wo n Konst. ist, und von einer gewissen Konzentration aus ist die Konzentration von A in C

1) G. C. Schmidt, Wied. Ann. 58. S. 103. 1896.

unabhängig von der Konzentration von A in B; es ist jetzt der Sättigungspunkt erreicht.

Um nun zu prüfen, ob tatsächlich die gelösten Stoffe sich in bezug auf Lumineszenz anders verhalten als die adsorbierten, habe ich eine große Anzahl von Präparaten hergestellt, von denen die Adsorptionsisothermen bereits gemessen sind, bei denen also kein Zweifel obwalten kann, daß hier der Farbstoff sich nur an der Oberfläche niederschlägt. Als Farbstoffe kamen zur Verwendung: Modebraun, Bismarckbraun, Chinolingelb, Kongorot, Ponceaurot, Eosin, Wasserblau, Methylenblau, Methylviolett und Nigrosin. Als adsorbierende Stoffe wurden gewählt: Knochenkohle, Rohrkohle, $SrCO_3$, $SrSO_4$, SiO_2, K_2SO_4 und Harnsäure. Die Gründe, welche zugunsten dieser Auswahl sprachen, waren folgende. Daß Kohle und SiO_2 die Farbstoffe nur absorbieren, ist sicher. Bismarckbraun, Chinolingelb und Ponceaurot färben nach Marc und Wenk[1]) K_2SO_4 stark; nach Marc[2]) werden ferner Bismarckbraun und Methylviolett von Harnsäure, Ponceaurot von $BaSO_4$ und $BaCO_3$, Methylviolett von $SrCO_3$ aufgenommen. In allen diesen Fällen hat man es, wie aus den Adsorptionsisothermen hervorgeht, ausschließlich mit Adsorptionen zu tun.

Behufs Darstellung der Präparate wurden die Adsorbentien mit den wässerigen Lösungen der Farbstoffe übergossen und nach einiger Zeit filtriert; nach dem Trocknen mit Fließpapier wurden sie noch 1—2mal mit Wasser ausgewaschen, nochmals mit Fließpapier und darauf bei gelinder Wärme getrocknet. Untersucht wurden die Präparate mit Hilfe der Uviollampe, einer gewöhnlichen elektrischen Lampe oder des Phosphoroskops. In keinem Fall war auch nur eine Spur einer Fluoreszenz zu beobachten. Wir könen daher schließen:

Bisher ist kein Fall beobachtet worden, wo ein Stoff, der unzweifelhaft adsorbiert ist, fluoresziert.[3])

---

1) R. Marc u. W. Wenk, Zeitschr. f. physik. Chem. 68. S. 109. 1910.

2) R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. 81. S. 652. 1913.

3) Es wäre möglich, daß ein Stoff, der im festen Zustand fluoresziert, dies ebenfalls im adsorbierten Zustand tut. Ein derartiger Fall ist aber bisher nicht bekannt.

Daß die gewählten Farbstoffe, in andere Stoffe gebettet, zu leuchten vermögen, geht aus der folgenden Tabelle hervor, die sich auf das Phosphoreszenzlicht bezieht.

Gelöster Stoff	Gelöst in Gelatine	Gelöst in Phtalsäure
Modebraun . .	intensiv hellrot	intensiv hellrot
Bismarckbraun .	intensiv rot	rot
Chinolingelb . .	Spur	gelblich
Kongorot . . .	Spur	grünlich
Ponceaurot . .	—	rot
Eosin	intensiv grün	grünlich
Methylenblau .	rot	intensiv rot
Methylviolett .	intensiv rot	intensiv rot

Aus dem Vorhergehenden geht somit hervor, daß ein- und derselbe Farbstoff in dem einen Fall leuchtet und in dem anderen Fall diese Eigenschaft nicht besitzt; die Versuche zeigen weiter, daß letzteres eintritt, wenn unzweifelhaft eine Adsorption vorliegt. Aber sehr beweisend zugunsten der Auffassung, daß wir es bei den leuchtenden Präparaten mit festen Lösungen zu tun haben, sind sie nicht, denn es läßt sich ja immer noch der Einwand erheben, daß es für die Fluoreszenz gleichgültig ist, ob Adsorption oder feste Lösung vorliegt und daß die Präparate, welche nicht leuchten, dies nur deswegen tun, weil der im großen Überschuß befindliche Stoff das Leuchten vernichtet. Auch bei Flüssigkeiten findet man ja häufig den Fall, daß ein- und derselbe Stoff in dem einen Lösungsmittel leuchtet, in dem anderen dagegen nicht.

Um diesen Einwand zu entkräften, habe ich versucht, ob es nicht möglich sei, *ein- und denselben* Stoff einmal als Lösungsmittel in der festen Lösung und dann als Adsorbens mit ein- und demselben Farbstoff zu benutzen. Zu diesem Zweck wählte ich die in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Benzoesäure, die sich in der Hitze dagegen leicht löst. Zur Gewinnung der festen Lösungen wurden in der Hitze gesättigte Lösungen von Benzoesäure in Wasser hergestellt, mit einer Spur des Farbstoffs versetzt und schnell abgekühlt. Es schied sich der größte Teil der Benzoesäure aus; nachdem sie von der Lösung durch Filtrieren getrennt war, wurde sie zweimal mit kaltem Wasser

abgewaschen, um den lose anhaftenden Farbstoff zu entfernen, dann zwischen Fließpapier gepreßt, bis das Papier trocken blieb und schließlich bei 30° im Exsikkator getrocknet.

Die Adsorption wurde auf folgende Weise gewonnen. Benzoesäure wurde in kaltem Wasser aufgeschlämmt, mit einer Spur des Farbstoffs in der Kälte versetzt und ungefähr 5 Minuten damit in Berührung gelassen, filtriert, mit kaltem Wasser zweimal gewaschen und ebenso wie oben getrocknet. Der adsorbierende Körper hatte ungefähr ebenso lange mit dem Farbstoff in Berührung gestanden, wie die feste Lösung. Da alle Adsorptionsvorgänge augenblicklich vor sich gehen, so konnte man sicher sein, daß jedenfalls der größte Teil des Farbstoffs von der Oberfläche der Benzoesäure aufgenommen worden war. In allen Fällen war das Wasser, das durch den Filter gegangen war, viel schwächer gefärbt, als die ursprüngliche Lösung, ein Beweis, daß ein Teil des Farbstoffs von der Benzoesäure festgehalten wurde.

Beide Präparate sahen äußerlich völlig gleich aus, die mit Methylviolett schwach bläulich-violett, die mit Modebraun rötlichgelblich. *Sie unterschieden sich aber in bezug auf das Lumineszenzlicht sehr stark voneinander.*

	Adsorption	Feste Lösung
Benzoesäure mit Modebraun . .	an manchen Stellen schwach bläulich	intensiv rot
„ „ Methylviolett .		intensiv rotgelb

Die reine Benzoesäure fluoreszierte ebenfalls schwach bläulich; das Lumineszenzlicht bei der Adsorption (vgl. die Tabelle) rührt also sicher daher, daß entweder der Farbstoff sich an einzelnen Stellen nicht niedergeschlagen hatte oder daß der eine oder andere Kristall beim Trocknen usw. zerbrochen war.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor: *Wird ein passend gewählter Anilinfarbstoff nur an der Oberfläche von Benzoesäure niedergeschlagen, so fluoresziert er nicht, dringt er dagegen in das Innere ein und bildet mit der Benzoesäure ein homogenes Gemisch, so fluoresziert er. Offenbar haben wir es*

im ersten Fall mit einer Adsorption zu tun und im zweiten mit einer festen Lösung.

Noch in anderer Weise habe ich die Hypothese, daß wir es bei diesen lumineszierenden Körpern mit festen Lösungen zu tun haben, stützen können. Nach van't Hoff sind feste Lösungen „erstarrte Lösungen". Es mußte somit möglich sein, diese fluoreszierenden Präparate auf einem ganz anderen Wege zu gewinnen, nämlich durch Erstarrenlassen der flüssigen Lösung. Um dies zu prüfen, wurde Benzoesäure geschmolzen und mit einer Spur von Methylviolett bzw. Modebraun versetzt. Die Farbstoffe lösten sich sofort und färbten die ganze Masse violett bzw. braun. Die Präparate wurden dann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und im Phosphoroskop untersucht. Sie waren homogen gefärbt, nirgends sah man weiße Kristalle der reinen Benzoesäure. Sie zeigten intensives rotes bzw. rotgelbes Phosphoreszenzlicht und unterschieden sich in nichts von den auf wässerigem Wege dargestellten. Ich möchte noch hinzufügen, daß man bei der Gewinnung sehr vorsichtig sein muß, nicht zu viel Farbstoff in die Lösung zu bringen, da sonst das Lumineszenzlicht abnimmt. Ein analoges Verhalten zeigen ja auch viele flüssige Lösungen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich somit: *Durch Erstarrenlassen des durch Temperaturerhöhung verflüssigten Gemisches von Benzoesäure mit einem passend gewählten Farbstoff erhält man stark lumineszierende Präparate; diese sind somit „erstarrte", d. h. im Sinne van't Hoffs feste Lösungen.*

Diese Auffassung mußte noch eine kräftige Stütze erfahren, wenn es gelang, flüssige fluoreszierende Lösungen herzustellen, deren Lumineszenzlicht beim Erstarren sich nicht ändert. In der Tat konnten derartige Präparate leicht gewonnen werden, indem man eine Reihe organischer Substanzen, wie Benzoesäure, Phtalsäure, Benzamid usw. schmolz und eine Spur von Eosin, Fluoreszein usw. hinzufügte. Man erhielt so flüssige Lösungen, deren Fluoreszenzlicht ebenso intensiv war, wie das der wässerigen oder alkoholischen Lösungen; nach dem Erstarren fluoreszierten diese Präparate weiter. Man erhielt also auf diese Weise einen ganz kontinuierlichen Übergang einer fluoreszierenden flüssigen Lösung in eine fluoreszierende feste Lösung.

In einer Reihe von Fällen konnte die Ausdehnung des Fluoreszenzlichts gemessen werden. Die nachfolgende Tabelle enthält die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden in flüssiger Lösung; in fester Lösung wurde nur die Farbe des Lumineszenzlichts mit Hilfe des Phosphoroskops festgestellt; das Fluoreszenzlicht war, soweit mit dem bloßen Auge geschlossen werden konnte, mit dem Phosphoreszenzlicht identisch.

Fluoreszein.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	495—465 $\mu\mu$	648—500 $\mu\mu$	—
Bernsteinsäure .	von 490 an	schwach grünlich	hellgelb
Benzoesäure . .	von 535 an	662—542	grün
Phtalsäure . . .	von 490 an	648—500	grüngelb
Acetanilid . . .	von 550 an	680—555	schwach grüngelb
Benzamid . . .	542—470	656—530	intensiv gelbgrün

Eosin.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	548—450 $\mu\mu$	670—548 $\mu\mu$	—
Benzoesäure . .	550—450	662—565	intensiv gelbgrün
Acetanilid . . .	600—440	656—598	gelb
Benzamid . . .	600—440	658—572	intensiv gelbgrün

Fluorindin.

Lösungsmittel	Flüssige Lösung		Feste Lösung Phosphoreszenz
	Absorption	Fluoreszenz	
Wasser	656—606 $\mu\mu$ 595—560 535—525	662—632 $\mu\mu$	—
Benzoesäure . .	670—660 610—580 555—548	660—630	schwach rot
Benzamid . . .	598—565 550—530 495—482 (schwach)	648—606	schwach rot

Eine Reihe von anderen Farbstoffen gab ebenfalls in flüssiger und fester Lösung Fluoreszenz, darunter auch Farb-

stoffe, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht fluoreszieren, so fluoreszierte z. B. Methylviolett, das in Wasser, Alkohol usw. nicht leuchtet, in flüssigem Phtalsäureanhydrid rötlich, in erstarrtem intensiv hellrot. Verschiedene Eosine gaben etwas verschiedene Leuchtfarben entsprechend der verschiedenen Absorption.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß *das Fluoreszenzlicht im flüssigen und festen Zustand im wesentlichen identisch ist.* Die Entstehung der Fluoreszenz oder die Zunahme der Fluoreszenzhelligkeit der festen Lösungen in den organischen Substanzen gegenüber den gewöhnlichen flüssigen Lösungen beruht hiernach nicht auf einem Wandern des Fluoreszenzstreifens aus dem Ultraviolett in den sichtbaren Teil des Spektrums, sondern darauf, daß die gewöhnlichen Lösungsmittel die Fluoreszenz vernichten. Wasser, Alkohol usw. vernichten die Fluoreszenz des Methylvioletts; Phtalsäure, Benzamid lassen sie dagegen bestehen.

Wie aus der Tabelle ferner hervorgeht, *gilt die Stokessche Regel.*

Bekanntlich ist es bis jetzt nicht gelungen, im flüssigen Zustand ein Nachleuchten zu beobachten, auch meine Versuche mit diesen geschmolzenen Präparaten verliefen ergebnislos.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, gilt für die festen Lösungen das Henry-Nernstsche Verteilungsgesetz, d. h. es verteilt sich ein Stoff A zwischen einem flüssigen B und einem festen Lösungsmittel C, derart, daß K_B/K_C = Konst. ist. Voraussetzung hierfür ist, daß der gelöste Stoff A in beiden Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht besitzt und B in C und umgekehrt C in B nicht löslich sind. Ich habe noch eine Anzahl von Versuchen gemacht, um diese Gleichung auch für meine lumineszierenden Präparate zu verifizieren. Zu dem Zweck wurden in je 100 ccm Wasser mit wechselndem bekannten Gehalt an Methylviolett 1 g Benzoesäure gebracht, schnell erhitzt, bis sich alles löste und dann langsam abkühlen gelassen. In der Kälte schied sich bei weitem die größte Menge der Benzoesäure ab, gefärbt durch Methylviolett. Die Lösung wurde filtriert; die methylvioletthaltige Benzoesäure wurde zwischen Fließpapier so lange getrocknet, bis das letztere trocken blieb, darauf wurde das Präparat noch zweimal mit kaltem Wasser

gewaschen, wieder zwischen Fließpapier und schließlich im Trockenschrank getrocknet. Es wurde nun erwartet, daß sich der Farbstoff so zwischen der Benzoesäure und dem Wasser verteilen würde, daß das Verhältnis der beiden Konzentrationen konstant bleiben würde.

Um die Konzentration im Wasser zu ermitteln, wurden die Lösungen in passender Weise verdünnt bzw. eingedampft und dann mit dem Glanschen Photometer photometriert. Der Gehalt der Benzoesäure an Methylviolett wurde bestimmt, indem man abgewogene Mengen der Kristalle in Alkohol löste, — die Benzoesäure ist in Alkohol sehr leicht löslich —; diese Lösungen wurden ebenfalls so verdünnt, daß alle Lösungen nach dem Augenschein gleich tief gefärbt waren und zum Schluß wurden sie alle ebenfalls mit dem Glanschen Photometer photometriert. Aus den so bestimmten Konzentrationen und den bekannten zugesetzten Alkoholmengen ergab sich durch eine einfache Rechnung der Gehalt der Benzoesäure an Methylviolett. Die Bestimmung ist nicht sehr genau, aber eine bessere habe ich trotz verschiedener Versuche nicht gefunden. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten K_1 die Konzentration des Wassers an Methylviolett vor dem Zusatz der Benzoesäure, K_2 die Konzentration des Wassers, nachdem sich der Farbstoff in der Benzoesäure niedergeschlagen hat, K_3 die von der Benzoesäure aufgenommene Menge an Methylviolett. Alle Angaben beziehen sich auf 100 g Wasser bzw. Benzoesäure.

Nr. der Lösung	K_1	K_2	K_3	K_1/K_3	K_2/K_3
1	0,0215	0,0173	0,492	0,044	0,035
2	0,0078	0,0071	0,171	0,046	0,041
3	0,00195	0,0019	0,0386	0,050	0,049
4	0,00156	0,00124	0,0330	0,047	0,0047
5	0,000475	0,00035	0,0144	0,033	0,024
6	0,000119	0,000042	0,0059	0,019	0,007

Faßt man den Vorgang als die Bildung einer festen Lösung auf, so müßte *in jedem Augenblick* das Verhältnis der Konzentration in Wasser zu dem in Benzoesäure konstant sein. In den konzentrierten wässerigen Lösungen ändert sich der Gehalt an Methylviolett durch die Aufnahme des Farbstoffs

seitens der Benzoesäure kaum; bei den verdünnten Lösungen ist dies in hohem Maße der Fall. Nach dem Henry-Nernatschen Verteilungsgesetze müßte somit die Konzentration an Methylviolett in der zuerst sich bildenden festen Benzoesäure groß sein und darauf immer mehr abnehmen, je mehr die wässerige Lösung verarmt. Eine absolute Konstanz von K_1/K_3 wäre also nicht zu erwarten, aber diese starke Abnahme bei den verdünntesten Lösungen läßt sich auf diese Weise nicht erklären. Möglich ist es, daß das Molekulargewicht des Farbstoffes sich mit der Konzentration ändert, eine Annahme, die nicht unwahrscheinlich ist, da ja alle diese Farbstoffe ein sehr großes Molekulargewicht besitzen. Geben die Zahlen somit auch keinen zwingenden Beweis dafür, daß wir es bei diesen lumineszierenden Präparaten mit festen Lösungen zu tun haben, so sprechen sie auch nicht dagegen; die Konstanz von K_1/K_3 bzw. K_2/K_3 bei den konzentrierten Lösungen muß sogar zugunsten dieser Auffassung ins Feld geführt werden. Jedenfalls wird diese Hypothese durch die Gesamtheit der mitgeteilten Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

Wie in der Einleitung bemerkt, nehme ich an, daß bei der Bildung einer festen Lösung der Farbstoff in das Kristallgitter hineingeht. Man versteht hiernach, weswegen die anorganischen Kristalle sich im allgemeinen nicht anfärben lassen im Gegensatz zu den organischen, und ferner, daß von den letzteren die mit vielen Kohlenstoffatomen einen Vorzug in dieser Hinsicht besitzen gegenüber den einfach gebauten. Nach unseren Anschauungen über das Kristallgitter besteht dasselbe z. B. bei den NaCl aus den Ionen Na und Cl; in den Nitraten, Karbonaten usw. bilden die Ionen CO_3 und NO_3 ein geschlossenes Ganzes. Ebenso wird in der Benzoesäure die Gruppe C_6H_5COO zusammengehören. Gehen nun in dem Chlornatriumkristall ein oder zwei Chlor- bzw. Natriumionen aus dem Kristallgefüge heraus, so ist die Lücke viel zu klein, als daß der Farbstoff da hineindringen kann. Entfernen sich dagegen ein oder zwei der großen Gruppen C_6H_5COO, so kann die Lücke wohl so groß werden, daß sich der Farbstoff dort niederschlagen kann. Je größer also die in Betracht kommenden Gruppen sind, um so leichter wird sich eine feste Lösung bilden, was durch die Erfahrung gut bestätigt wird.

Die Farbstoffe sind alle Basen oder Säuren und man könnte daher die Vermutung aussprechen, daß es sich bei diesen fluoreszierenden Präparaten gar nicht um Lösungen handelt, sondern um chemische Umsetzungen. Hiergegen spricht, daß Stoffe, wie Gelatine, Zucker usw., die ebenso chemisch indifferent sind, wie Wasser und Alkohol, sich anfärben lassen.

Frl. Marke, welche mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, spreche ich meinen Dank hierfür aus.

Münster i. Westf., Physikal. Institut,
14. März 1921.

(Eingegangen 23. März 1921.)

5. *Über Zerstreuung und Beugung des Lichtes durch Nebel und Wolken;* von *R. Mecke.*

Während die Zerstreuung des Lichtes durch trübe Medien im Sinne der Rayleighschen Theorie (vgl. Anmerkung am Schlusse der Arbeit) experimentell und theoretisch eingehend untersucht worden ist, liegen für den Fall größerer Teilchen nur einige Arbeiten allgemeineren Inhalts vor. Abgesehen von den älteren Arbeiten von Clausius[1]) (Bläschentheorie) und Lord Rayleigh[2]) sind hier nur die Arbeiten von Schuster[3]) und Seeliger[4]) zu erwähnen; beide behandeln das Thema jedoch rein vom astronomischen Standpunkt aus und gehen dadurch andere Wege. Eine eingehendere Behandlung dieser Frage der Lichtstreuung in trüben Medien *großer* Teilchen, hier angewendet auf den zumeist vorliegenden Fall des Nebels (Größenordnung ca. 1—30 μ Radius), dürfte aber schon deshalb von Interesse sein, da sie mutatis mutandis für die Theorie der Streuung der Röntgen- und γ-Strahlen in Betracht kommen dürfte. Denn m. E. wird gerade diese Analogie zwischen Röntgenlicht und gewöhnlichem bei der Untersuchung der Streuungs- und Absorptionserscheinungen dieser kurzwelligen Strahlen nicht genügend berücksichtigt. In dieser Arbeit sollen jedoch zuerst einmal die allgemeinen Formeln abgeleitet werden und daran anschließend eine Theorie der Beugungserscheinungen *räumlich* unregelmäßig angeordneter Teilchen und eine der Glorie gegeben werden, worüber ich auch kaum etwas in der Literatur gefunden habe.

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 76. S. 161. 1849.

2) Lord Rayleigh, Phil Mag. (5) 19. S. 375. 1885. Eine neuere Arbeit von A. Mallock beruht auf eigenartigen, theoretisch nicht begründeten Vorstellungen. Proc. Roy. Soc. London A 96. S. 267. 272. 1919.

3) A. Schuster, Astrophys. Journ. 21. S. 1—22. 1905.

4) H. Seeliger, Münch. Ber. 18. S. 201. 1888; Denkschriften Münch. Akad. 1887.

§ 1. **Zerstreuung des Lichtes durch Reflexion und Brechung.**

Die allgemeinen Grundbedingungen seien folgende: Auf eine Nebelschicht von der Dicke l und sehr großer Flächenausdehnung, welche im Kubikzentimeter N Tropfen vom Radius r enthalte, falle paralleles (weißes) Licht der Intensität J_0 senkrecht auf. Die Dichte und Tropfengröße des Nebels seien aber so beschaffen, daß $\frac{4}{3} N \pi r^3 \ll 1$ ccm und r *groß* gegen die Wellenlänge sei (d. h. $> 1\,\mu$). Gesucht wird nun die Intensität J der die Nebelschicht verlassenden und der nach rückwärts zerstreuten Strahlen. Eine Absorption des Lichtes finde nicht statt, auch bleibe die Beugung zunächst noch unberücksichtigt. Das gesamte einfallende Licht wird also nur gestreut

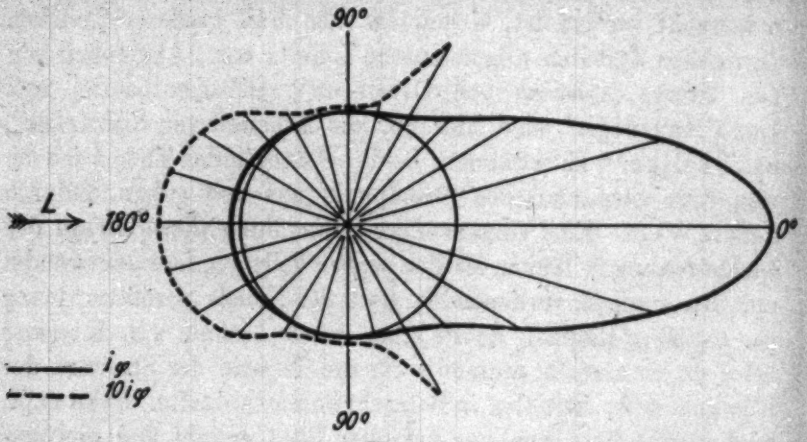


Fig. 1.

infolge der wiederholten Reflexionen und Brechungen an den Wassertröpfchen, und zwar ist die Verteilung der Streuintensität auf die einzelnen Richtungen durchaus verschieden. Chr. Wiener[1]) hat in seiner umfangreichen Abhandlung über die „Helligkeit des klaren Himmels“ diese ungleichmäßige Verteilungsfunktion rings um den Tropfen herum eingehend von Grad zu Grad untersucht und ich habe seine errechneten Werte in Fig. 1 graphisch dargestellt, indem von der Kreisperipherie (die Oberfläche des Tropfens darstellend) aus längs den Radien die in die Raumwinkeleinheit[2]) gestrahlte spezifische Inten-

1) Chr. Wiener, Nova Acta Halle 73. S. 1—240. 1900; 91. S. 1 bis 292. 1909.

2) Als Einheit ist stets der Raumwinkel 2π genommen!

sität i_φ der betreffenden Richtung in Einheiten der auffallenden Gesamtflächenhelligkeit $\pi r^2 J$ abgetragen wurde. Wie ersichtlich, wird weitaus der größte Teil des Lichtes nach vorn zerstreut, und zwar haben hieran die den Tropfen mit zweimaliger Brechung durchsetzenden Strahlen den größten Anteil.[1]) Addiert man nun die Intensitäten der einzelnen Richtungen für die Vorderseite und Rückseite des Tropfens getrennt, d. h. wertet man die beiden Integrale

$$\int_0^{\pi/2} i_\varphi \sin\varphi\, d\varphi \text{ (Vorderseite)} \quad \text{und} \quad \int_{\pi/2}^{\pi} i_\varphi \sin\varphi\, d\varphi \text{ (Rückseite)}$$

rechnerisch aus, so findet man, daß nach rückwärts, d. h. in die Raumwinkeleinheit 2π, nur $\beta = 0{,}0725$ des gesamt einfallenden Lichtes zerstreut wird, nach vorn hingegen $1 - \beta = 92{,}75$ Proz.

Von einer dünnen (ausgedehnten) Nebelschicht der Dicke dx, die den eingangs erwähnten Bedingungen genügt, wird nun bei homogener Verteilung der Tropfen vom einfallenden Licht der Betrag $1 - N\pi r^2 \cdot dx = 1 - \alpha \cdot dx$ unverändert hindurchgelassen, hingegen $(1 - \beta)\alpha\, dx$ nach vorn, $\beta\alpha\, dx$ nach rückwärts zerstreut. Da außerdem noch infolge der Zerstreuung Licht von *beiden* Seiten auf die Schicht fällt, so beträgt die Gesamtintensitätsänderung des Lichtes in Richtung der wachsenden x

$$\frac{dJ_v}{dx} = -\beta\alpha(J_v - J_r) \tag{1}$$

und analog für die Intensitätsabnahme in entgegengesetzter Richtung

$$\frac{dJ_r}{dx} = -\beta\alpha(J_v - J_r). \tag{2}$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich durch Addition und Subtraktion leicht integrieren. Nach Einführung der Grenzbedingungen, daß nämlich für $x = 0$, $J_v = J_0$ für $x = l$ hingegen $J_r = 0$ wird, findet man für die Gesamtflächenhelligkeit des den Nebel verlassenden Lichtes

$$J = \frac{J_0}{1 + \beta \cdot \alpha \cdot l} \tag{3}$$

und für das reflektierte Licht die Helligkeit

$$J_1 = J_0 \cdot \frac{\beta \cdot \alpha \cdot l}{1 + \beta \cdot \alpha \cdot l}. \tag{3a}$$

1) Vgl. meine Arbeit Ann. d. Phys. **62**. S. 635. 1920.

Die Helligkeitsabnahme folgt somit *nicht* dem Exponentialgesetz der Absorption, sondern geht viel langsamer vor sich. Ferner ist zu beachten, daß obiger Ausdruck sowohl die Intensität des gleichmäßig zerstreuten, als auch die des unzerstreuten Lichtes enthält. Da nun, wie bereits erwähnt, von jeder dünnen Schicht der Betrag $1 - \alpha\, dx$ unzerstreut hindurchgelassen wird, so ist die Intensität des den Nebel unzerstreut verlassenden Lichtes $J_0\, e^{-\alpha l}$ und die des zerstreuten

$$J_z = J_0 \left(\frac{1}{1 + \beta \cdot \alpha \cdot l} - e^{-\alpha l} \right). \tag{4}$$

Nur letzteres kommt für die Helligeit einer Nebel- bzw. Wolkenschicht in Betracht. Schließlich tritt nun noch in den Gleichungen l nur in der Verbindung mit α als Veränderliche auf,

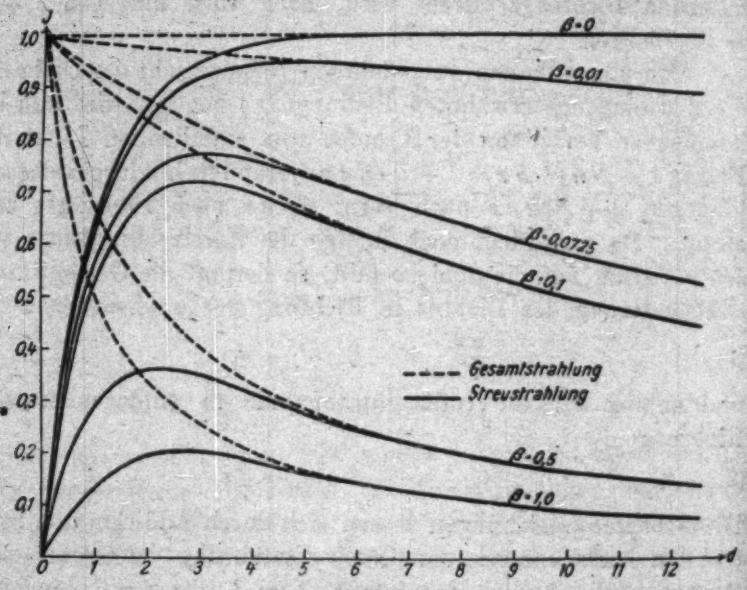


Fig. 2.

so daß es sehr zweckmäßig sein dürfte, den Ausdruck $\alpha \cdot l = N r^2 \cdot l$ als die „*Dichte*" des Nebels zu definieren, α wäre dann die „spezifische Dichte", in die noch an Stelle von N bei Nebel die Masse m des pro ccm kondensierten Wasserdampfes eingeführt werden kann; es ist, wie leicht ersichtlich, $\alpha = \frac{3}{4}\, m/r$.

In Fig. 2 habe ich nun für verschiedene β zwischen den beiden Grenzwerten $\beta = 0$ und $\beta = 1$ den Intensitätsverlauf

der Lichtquelle [Gl. (3)] und des zerstreuten Lichtes [Gl. (4)] in Abhängigkeit von der Dichte der zerstreuenden Schicht dargestellt. Während die Gesamtintensität der Lichtquelle stetig abnimmt, wächst die des zerstreuten Lichtes zunächst exponentiell stark an bis zu einem *Maximum*, um dann erst langsam (hyperbolisch) abzunehmen; die Maxima flachen sich mit abnehmenden β ab, ihr absoluter Wert steigt jedoch bis zum Grenzwert 1 an. Für den Fall der nach beiden Seiten hin gleich starken Zerstreuung ($\beta = \frac{1}{2}$) liegt das ziemlich stark ausgeprägte Maximum mit $J = 0{,}365\ J_0$ bei der Dichte $d = 2{,}156$; beim Wassernebel bei $d = 3{,}02$ mit dem hohen Werte von $0{,}771\ J_0$. Hierdurch erklärt sich die große Helligkeit leichtbewölkten Himmels, die Intensitätsabnahme wird erst bei großer Dichte (dunkle Regenwolken) beträchtlich.

Um das Folgende nun kürzer fassen zu können und dadurch leicht entstehende Irrtümer zu vermeiden, sei hier noch auf die genaue Definition der Begriffe des zerstreuten und unzerstreuten Lichtes hingewiesen. Für das zerstreute Licht ist *keine* Strahlenrichtung ausgezeichnet, die Nebelschicht kann vielmehr als homogene Fläche aufgefaßt werden, die nach *jeder* Richtung Strahlen der Intensität J, Gl. (4), aussendet. Zu bemerken ist allerdings, daß das Lambertsche Gesetz nur für den Fall der gleichmäßigen Zerstreuung ($\beta = \frac{1}{2}$) *oder großer* Schichtdicke streng gültig ist. Für *dünne* Nebelschichten und kleine φ tritt dann an Stelle der Gl. (4) die genauere Formel $\frac{J_0}{1+\beta\alpha l} - [1 + \alpha l(1 - \beta - i_\varphi)]\, J_0 \cdot e^{-\alpha l}$, bei der eine geringe Abhängigkeit der Intensität von der Richtung besteht. Erst mit zunehmender Schichtdicke gleicht sich diese Verschiedenheit der Verteilung immer mehr aus. Für unzerstreutes Licht dagegen kommt nur eine *einzige* Richtung, die der ursprünglichen Strahlen, in Betracht. Bei einem Vergleich der Intensitäten von zerstreutem und unzerstreutem Licht ist deshalb wohl zu beachten, daß obige Formeln die *spezifischen* Intensitäten wiedergeben, welche durch die Nebelschicht hindurch in den Raumwinkel 2π gestrahlt werden, Gl. (3) somit nur für eine unendlich ausgedehnte Lichtquelle gilt. Ist die Lichtquelle aber begrenzt und hat den Winkelradius φ, so gelangt unzerstreutes Licht der Intensität $J_0\, e^{-\alpha l}$ nur in den Raumwinkel

$$2\pi \int_0^{\varphi} \sin\varphi \, d\varphi = 4\pi \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sim \pi \sin^2 \varphi,$$

die beiden zu vergleichenden Flächenhelligkeiten verhalten sich dann noch umgekehrt wie die Raumwinkel $2\pi : \pi \sin^2 \varphi$.

Für die Beurteilung der Frage der Sichtbarkeit einer Lichtquelle durch eine Nebelschicht hindurch kommt nun nicht so die absolute Helligkeit in Betracht, da diese meistens ausreichend groß ist (Sonne, Mond), als vielmehr die relative gegenüber der Umgebung, d. h. der Kontrast gegeben durch $\frac{J - J_u}{J_u}$ ist maßgebend. Hier wäre er direkt durch das Verhältnis der Intensitäten von zerstreutem und unzerstreutem Licht unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Lichtquelle gegeben. Es ist

$$K = \frac{2}{\sin^2 \varphi} \cdot \frac{e^{-\alpha l}}{\frac{1}{1+\beta\alpha l} - e^{-\alpha l}} \sim \frac{2}{\sin^2 \varphi} e^{-\alpha l}(1 + \beta\alpha l).$$

Der Kontrast ist selbstverständlich für $d = 0$ am größten, sinkt aber mit wachsender Dichte sehr schnell infolge der Exponentialfunktion im Zähler, seine Abhängigkeit von β ist jedoch gering. Nimmt man nun an, daß das Auge einen Helligkeitsunterschied von 1 Proz. als solchen gerade noch wahrzunehmen vermag (Photometermessungen überschreiten kaum die Genauigkeit von 1 Proz.), so liegt die Grenze der Sichtbarkeit einer Lichtquelle von der Ausdehnung der Sonne durch ein zerstreuendes, nicht absorbierendes Medium bei etwa der Dichte $d = 17$ bis 18; wird diese Grenze überschritten, so verschwindet sie hinter einer gleichmäßig erhellten Wolkendecke der immerhin noch beträchtlichen Intensität $J = 0{,}448$, die erst mit wachsender Dichte langsam abnimmt. Ein weiteres Eingehen auf diese speziell meteorologischen Fragen liegt jedoch nicht im Sinne dieser Arbeit.

Es bleibt nur noch ein Wort über das nach rückwärts zerstreute Licht zu sagen übrig. Auch hier besteht ein Intensitätsmaximum, dessen Erklärung sich im wesentlichen an die bereits von F. Richarz[1]) gegebene anschließen läßt. Blickt

1) F. Richarz, Marburger Sitzungsber. 1912. S. 1 u. 5; Meteorol. Zeitschr. 25. S. 29. 1908; 29. S. 282. 1912; 31. S. 188. 1914.

man in Richtung der einfallenden Strahlen in den Nebel hinein, so sind *sämtliche* sichtbaren Teilchen von direkt einfallendem (und zerstreutem) Licht erleuchtet, blickt man jedoch schräg zur Strahlenrichtung, so sieht man zwar genau dieselbe Anzahl von Teilchen, aber nur ein Teil davon ist infolge der „Schattenwirkung" davor liegender Tropfen vom direkten Licht getroffen. Mathematisch läßt sich dieses so entstehende Intensitätsmaximum folgendermaßen formulieren: Bei senkrechter Blickrichtung gelangt von jeder dünnen Nebelschicht $\alpha\, dx$ direktes Licht vom Betrage $J_0 \beta \alpha\, dx\, e^{-\alpha x}$ durch Reflexion[1]) ins Auge des Beobachters, bei schräger Richtung jedoch nur der Betrag $J_0 \beta \alpha\, dx e^{-2\alpha x}$. Integriert man beide Ausdrücke zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = l$, so entsteht in Richtung der einfallenden Strahlen ein *Plus* von $\beta/2\,(1 - e^{-\alpha l})^2$, welches sich zu der allgemeinen Helligkeit des nach rückwärts reflektierten Lichtes gegeben durch Gl. (3a) hinzuaddiert, somit gilt für das Intensitätsmaximum die Gleichung

$$J = J_0 \beta \left[\frac{\alpha l}{1 + \beta \alpha l} + \tfrac{1}{2}(1 - e^{-\alpha l})^2 \right]. \tag{5}$$

Fig. 3 zeigt die Resultate für verschiedene β wieder graphisch: die Absolutintensitäten zeigen nichts Bemerkenswertes, sie nehmen beide mit wachsender Dichte langsam und stetig zu und zwar fast parallel miteinander im konstanten Abstande $\frac{1}{2}\beta$, da $\beta/2\,(1 - e^{-\alpha l})^2$ sehr schnell diesen Grenzwert annimmt. Wohl aber zeigt der Kontrast gegeben durch

$$\frac{(1 - e^{-\alpha l})^2 (1 + \beta \alpha l)}{2 \alpha l}$$

im Verlauf seiner Schaulinie ein beachtenswertes, ausgeprägtes Maximum bei verhältnismäßig geringer Dichte, nämlich für $\beta = \frac{1}{2}$ bei $d = 2{,}515$ mit 0,379 und für $\beta = 0{,}0725$ bei 1,418 mit 0,223. Die absolute Helligkeit des Intensitätsmaximums ist für diese Dichte $0{,}768\, J_0$ bzw. $0{,}114\, J_0$, die des zerstreuten Lichtes um $0{,}211\, J_0$ bzw. $0{,}021\, J_0$ geringer. Somit nimmt sowohl die absolute Helligkeit, als auch der Kontrast mit zunehmender Reflexionsfähigkeit des trüben Mediums zu. Die bessere Sichtbarkeit des sog. Heiligenscheins, dessen Erklärung

1) An Stelle von β ist richtiger $i_{180°}$ zu setzen. Nur der Einfachheit der Formeln halber ist diese kleine Vernachlässigung gemacht.

der des Intensitätsmaximums durchaus analog ist, auf *betauten* Wiesen usw. ist also einzig und allein auf Kosten der erhöhten Reflexion zu setzen und nicht, wie öfters angenommen wird, auf eine Linsenwirkung der Tautröpfchen.

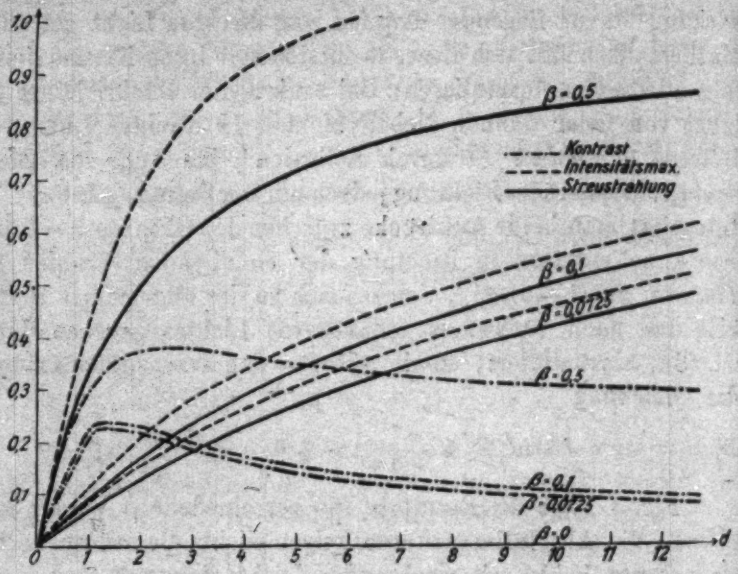


Fig. 3.

Bis jetzt war stets der Fall angenommen, daß das gesamte auf die Teilchen auffallende Licht zerstreut wurde. Der Vollständigkeit halber seien auch noch die Formeln abgeleitet, die gelten, wenn nur ein Teil des Lichtes zerstreut, der Rest hingegen von den Teilchen absorbiert wird. Dann kommen zu den Gleichungen (1) und (2) noch die Glieder $-\varkappa\alpha J_v$ bzw. $\varkappa\alpha J_r$ hinzu, somit gilt:

$$(6)\qquad \begin{cases} \dfrac{dJ_v}{dx} = -\varkappa\alpha J_v - \beta'\alpha(J_v - J_r), \\ \dfrac{dJ_r}{dx} = \quad \varkappa\alpha J_r - \beta'\alpha(J_v - J_r). \end{cases}$$

$\varkappa$ ist der Anteil, der absorbiert wird, auch hier ausgedrückt in Einheiten der auf einen Tropfen auffallenden Gesamtintensität, $\beta' = (1-\varkappa)\beta$ ist wieder das nach rückwärts zerstreute Licht. Addition und Subtraktion ergeben:

$$(7)\qquad \begin{cases} \dfrac{d(J_v + J_r)}{dx} = -(2\beta' + \varkappa)\alpha(J_v - J_r), \\ \dfrac{d(J_v - J_r)}{dx} = -\varkappa\alpha(J_v + J_r), \end{cases}$$

aus welchen beiden Gleichungen sich $(J_v - J_r)$ durch Differentiation eliminieren läßt:

$$(7\,a)\qquad \frac{d^2(J_v + J_r)}{dx^2} = (\varkappa + 2\beta')\varkappa\alpha^2(J_v + J_r).$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung lautet

$$(8)\qquad J_v + J_r = Ae^{\gamma\alpha x} + Be^{-\gamma\alpha x}.$$

Die Konstanten bestimmen sich aus den bekannten Grenzbedingungen, so daß man schließlich erhält:

$$(9)\qquad J = \frac{4\delta J_0}{(1+\delta)^2 e^{\gamma\alpha l} - (1-\delta)^2 e^{-\gamma\alpha l}}$$

und für das reflektierte Licht bzw.

$$J_r = J_0 \frac{(1-\delta^2)(e^{\gamma\alpha l} - e^{-\gamma\alpha l})}{(1+\delta)^2 e^{\gamma\alpha l} - (1-\delta)^2 e^{-\gamma\alpha l}},$$

wo nur noch zur Abkürzung gesetzt worden ist

$$(10)\qquad \begin{cases} \gamma = \sqrt{\varkappa(\varkappa + 2\beta')}, \\ \delta = \sqrt{\dfrac{\varkappa}{\varkappa + 2\beta'}}. \end{cases}$$

Bei Vorhandensein einer Absorption gilt also an Stelle von Gl. (3) bzw. (3a) eine komplizierte Exponentialformel, was eine stärkere Intensitätsabnahme mit der Dichte bewirkt. Wesentlich neue Gesichtspunkte treten aber nicht auf.

§ 2. Zerstreuung des Lichtes durch Beugung.

Ich wende mich jetzt der Frage zu, inwieweit die *Beugung* die Streuungserscheinungen beeinflußt und dadurch eine Abänderung der im vorigen Paragraphen abgeleiteten Formeln erforderlich machen würde. Bis jetzt wurde ja stets angenommen, daß das Licht nur durch Reflexion und Brechung zerstreut würde, während bekanntlich auch die Beugung eine zerstreuende Wirkung besitzt. Zunächst sei wieder nur die *Gesamtintensität* berücksichtigt, welche von der ausgedehnten Nebelschicht durch Beugung in den Raumwinkel 2π gestrahlt wird, wobei noch einige wichtige Gesichtspunkte über das Wesen der Beugung wohl zu beachten sind.

Bei der Beugung des Lichtes durch eine kleine kreisrunde Öffnung vom Querschnit πr^2 wird die gesamte auffallende Intensität $J\pi r^2$ durch die Öffnung hindurch zerstreut; unter Anwendung des Babinetschen Prinzips von der Gleichheit der Beugungserscheinungen komplementärer Beugungsschirme folgt daraus ohne weiteres, daß auch beim Tropfen derselbe Betrag $J\pi r^2$ gestreut wird, d. h. genau so viel wie dies durch Reflexion und Brechung der Fall ist. Es besteht aber ein wesentlicher und sehr zu beachtender Unterschied zwischen beiden Erscheinungen. Während bei der Reflexion und Brechung das *auf* den Tropfen auffallende Licht zerstreut wird, geschieht dies bei der Beugung *zwischen* den Tropfen. Hieraus folgt denn sofort die Tatsache, daß die im vorigen Paragraphen abgeleiteten Formeln über die Streustrahlung [in Betracht kommen vornehmlich die Gl. (3), (3a) und (4)] ihre Gültigkeit im allgemeinen beibehalten können und nur dann zu modifizieren sind, wenn es sich um die Intensitäts*verteilung* des nicht durch Reflexionen oder Brechungen zerstreuten Lichtes $J = J_0 e^{-\alpha l}$ handelt. Dies steht auch mit der Bedingung im Einklang, daß die Beugung keine Änderung der Gesamtintensität hervorrufen darf, sondern nur ihre Verteilungsfunktion beeinflußt. Aus denselben Überlegungen braucht ferner eine Zerstreuung des gebeugten Lichtes durch Reflexion und Brechung nicht berücksichtigt werden, so daß eine Beugungserscheinung nur dann wahrgenommen werden kann, wenn ein *Intensitätsmaximum besteht*, die Lichtquelle also begrenzt ist. Da nun von jeder dünnen, nicht zu dichten[1]) Nebelschicht $2\alpha\, dx = 2N\pi r^2\, dx$ des auffallenden Lichtes je zur Hälfte durch Reflexion und Brechung und durch Beugung zerstreut wird, so ist die Intensität der *nicht* als Streustrahlung den Nebel verlassenden Strahlen $J_0 e^{-2\alpha l}$. Durch Beugung entsteht somit eine Streuung vom Betrage $J = J_0 e^{-\alpha l} - J_0 e^{-2\alpha l} = J_0 e^{-\alpha l}(1 - e^{-\alpha l})$, welche aber nicht so weitgehend ist als erstere. Ihre Verteilungsfunktion, die nur durch sekundäre Beugung des gebeugten Lichtes ev. noch eine Änderung erfahren könnte, ist bei der gewöhnlichen Kleinheit der Beugungswinkel durch die bekannten Beugungsformeln gegeben und zwar können hier bei der Größe der Teilchen ohne

1) Bei zu großer spez. Dichte α des Nebels ist das Babinetsche Prinzip nicht mehr gültig, unter normalen Umständen dürfte α aber stets klein sein.

Bedenken die aus dem Huygensschen Prinzip abgeleiteten Formeln benutzt werden. Für kreisrunde Teilchen lauten diese bekanntlich[1])

$$M' = J_0 \left(\frac{\pi r^2}{\lambda \cdot R}\right)^2 \left[\frac{2}{z} J_1(z)\right]^2, \tag{11}$$

wo $J_1(z)$ die Besselsche Funktion erster Ordnung ist, in der für $\frac{2\pi r}{\lambda} \sin\varphi$ wie üblich z gesetzt worden ist. Um aber für die durch Beugung hervorgebrachten Helligkeiten dieselben Einheiten zu benutzen, wie für die Streuung durch Reflexion und Brechung, ist obiger Ausdruck noch in folgenden abzuändern:

$$M = J_0 \, 2\pi^2 \cdot \frac{r^2}{\lambda^2} \cdot \left[\frac{2}{z} J_1(z)\right]^2 . \tag{11a}$$

Die Intensität der Beugungsstrahlen bei einer räumlichen, unregelmäßigen, aber homogenen Verteilung der gleich großen, beugenden Teilchen ist dann gegeben durch

$$J = J_0 \cdot 2\pi^2 \frac{r^2}{\lambda^2} \left[\frac{2}{z} J_1(z)\right]^2 e^{-\alpha l}(1 - e^{-\alpha l}), \tag{12}$$

sie wächst somit nicht wie bei der *Flächen*verteilung mit der Anzahl der Teilchen, sondern ist proportional der Exponentialfunktion $e^{-\alpha l}(1 - e^{-\alpha l})$, welche als einzige Variable die Dichte enthält (vgl. Fig. 4). Infolgedessen besitzt die Beugungserscheinung ein äußerst scharf ausgeprägtes Maximum ihrer Helligkeit bei $e^{-\alpha l} = \frac{1}{2}$, bzw. $d = 0{,}693$, vom Betrage $J = \frac{1}{4} M$ [vgl. Gl. (12)], so daß in Übereinstimmung mit der Erfahrung Beugungserscheinungen nur bei dünnen Medien gut sichtbar sind. Die Absolutintensität ist dann ferner noch proportional $2\pi^2 \frac{r^2}{\lambda^2}$, hängt also noch, abgesehen von der Richtung, von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge ab. Erfolgt die Beugung aber in einem im Sinne des vorigen Paragraphen zerstreuenden Medium, z. B. Nebel, so tritt noch Gl. (4) zur Gl. (12) additiv hinzu, und die relative Helligkeit des Beugungsbildes gegenüber der Umgebung wäre dann durch

$$K = M \cdot \frac{e^{-\alpha l}(1 - e^{-\alpha l})}{\frac{1}{1 + \beta \alpha l} - e^{-\alpha l}} \tag{13}$$

---

1) Vgl. R. Mecke, Ann. d. Phys. 62. S. 626. 1920.

gegeben. Der Kontrast ist für $d = 0$ am größten und nimmt bei größeren Dichten schnell ab (Fig. 4); das Optimum der Erscheinung läge daher als Kompromiß zwischen absoluter und relativer Helligkeit zwischen $d = 0$ und 0,693. Es hängt jedoch noch von einer ganzen Reihe anderer Umstände ab, vornehmlich von der Homogenität des Nebels und der Ausdehnung

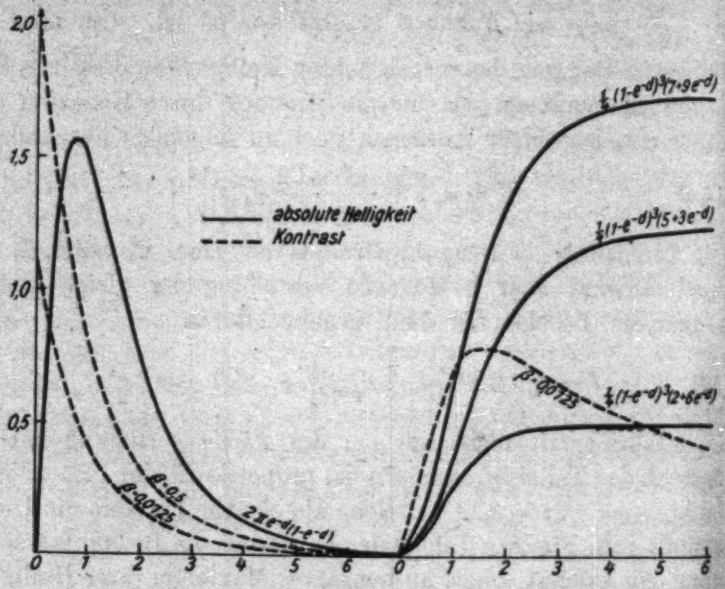


Fig. 4.

der Lichtquelle, welche beide die Reinheit der Beugungsfarben stark beeinflussen. Infolgedessen hat es auch keinen Zweck, die Grenze der Sichtbarkeit der Ringe mathematisch festzulegen, im allgemeinen läßt sich aber sagen, daß die Beugungsringe bei größeren Tropfen besser sichtbar sind als bei kleinen und die Erfahrung lehrt, daß der vierte Ring nur unter günstigen Bedingungen sichtbar wird. Von Interesse dürfte allerdings die Frage sein, wann der letzte Rest von Beugungserscheinung verschwindet, d. h. wann der Kontrast zwischen dem zentralen und hellsten Teil des Beugungsbildes und dem gleichmäßig zerstreuten Licht 1 Proz. beträgt. Diese Grenzdichte ist nahezu proportional dem Logarithmus von r/λ. Folgende kleine Tabelle gibt in Spalte 3 für verschiedene Tropfenradien diese Grenzdichte an, und zwar ist hierbei die mittlere Wellenlänge des

weißen Lichtes 0,571 μ der Berechnung zugrunde gelegt. Wie ersichtlich, nimmt die Sichtbarkeit mit abnehmender Tropfengröße ab.

r/λ	r	d	d
50	28,5 μ	16,2	5,3
40	22,8 „	15,6	5,7
30	17,1 „	15,1	6,3
20	11,4 „	14,3	7,0
10	5,7 „	12,8	7,9
5	2,8 „	11,4	8,2
2,5	1,4 „	9,7	8,3

Die vierte Spalte gibt die Sichtbarkeitsgrenze für die Lichtquelle wieder, deren relative Helligkeit durch

$$K = \frac{2}{\sin^2\varphi}\, e^{-2\alpha l}\, \frac{1}{\frac{1}{1+\beta\alpha l} - e^{-\alpha l}\left[1 - M\left(1 - e^{-\alpha l}\right)\right]} \tag{14}$$

gegeben ist, da, wie bereits gezeigt, unzerstreutes Licht den Nebel mit einem Betrage von $J_0 e^{-2\alpha l}$ verläßt. Infolge von Beugung wird also die Sichtbarkeitsgrenze, welche ohne Berücksichtigung derselben bekanntlich $d = 17$ bis 18 betrug, ganz erheblich herabgesetzt. Die Lichtquelle verschwindet schon bei rund der Dichte 6 bis 7 hinter dem zentralen Teil des Beugungsbildes, welches erst bei $d = 13$ bis 16 verblaßt: die Sonne „schleiert". Bei kleinen Tropfen ist es jedoch hauptsächlich das durch Reflexion und Brechung gestreute Licht, das die Sichtbarkeit beeinflußt.

Naturgemäß wird die Beugung auch das auf der Rückseite des Nebels sich bildende Intensitätsmaximum beeinflussen und zwar in zweierlei Richtung: einerseits ändert sich durch die Beugung der einfallenden, primären Strahlung die Helligkeit und Intensitätsverteilung des Intensitätsmaximums, und andererseits gibt dieses Maximum wieder zur *weiteren* Beugung Veranlassung. Um die Theorie des so entstehenden, als sogenannte „Glorie" bekannten Beugungsbildes mathematisch formulieren zu können, ist zunächst die Entstehungsweise des Intensitätsmaximums ganz allgemein zu fassen, indem von sämtlichen Strahlen, die auf eine Schicht dx des Nebels im Abstande x von seiner Oberfläche auffallen, stets die *in* die Blickrichtung fallenden bevorzugt sein sollen. Sie werden durch davorliegende

Teilchen nicht verdeckt und der Helligkeitszuwachs in dieser Richtung beträgt dann $\beta\,(1-e^{-\alpha x})\cdot\alpha\,dx$ der auffallenden Intensität. Somit ergibt sich für das *Intensitätsmaximum*[1]) aus dem Integral

$J_0\,\beta\int_0^l e^{-2\alpha x}(1-e^{-\alpha x})\cdot\alpha\,dx$ der Wert $\frac{1}{6}J_0(1-e^{-\alpha l})^2(1+2e^{-\alpha l})$.

Für die *reflektierten* Beugungsringe, wo der Intensitätszuwachs infolge der Richtungsänderung nur $\beta\cdot e^{-\alpha y}(1-e^{-\alpha x})\,\alpha\,dx$ beträgt, errechnet sich der Wert aus dem Doppelintegral

$$\beta M\cdot\int_0^x\int_0^l \alpha^2 e^{-2\alpha y}e^{-\alpha x}(1-e^{-\alpha x})\,dy\,dx$$

(Beugung an der Schicht im Abstande y, Reflexion an der im Abstande x von der Oberfläche sich befindenden Schicht). Es ist

$$J_1=\frac{\beta\cdot M}{24}(1-e^{-\alpha l})^2(2+6e^{-\alpha l}). \tag{15}$$

Auch die Helligkeit des aus dem Intensitätsmaximum entstehenden Beugungsbildes läßt sich in ganz analoger Weise bestimmen:

$$J_2=\frac{\beta\cdot M}{24}(1-e^{-\alpha l})^3(5+3e^{-\alpha l}).$$

Beide Ringsysteme, das letztere etwa doppelt so hell als das reflektierte, überlagern sich nun zu der Gesamtintensität

$$J=J_0\cdot 2\pi^2\cdot\frac{r^2}{\lambda^2}\left[\frac{2}{z}\cdot J_1(z)\right]^2\cdot\frac{\beta}{24}(1-e^{-\alpha l})^3(7+9e^{-\alpha l}). \tag{16}$$

Während diese absolute Helligkeit sehr bald ($d=5$ bis 6, Fig. 4) ihrem Grenzwerte $\frac{7}{24}\cdot M\cdot\beta$ zustrebt, besitzt die relative bei etwa $d=1{,}5$ einen Höchstwert (Fig. 4), wie in ähnlicher Weise bereits beim Intensitätsmaximum gezeigt worden ist (Fig. 3). Dieses selbst ist aber infolge der Beugung auf ca. $^1/_6$ des Wertes gesunken, der sich ergab, wenn die Beugung vernachlässigt wurde.

---

1) Wird die Beugung nicht berücksichtigt, so führt das Integral

$$J_0\,\beta\int_0^l e^{-\alpha x}(1-e^{-\alpha x})\,dx$$

auf den bereits bekannten Wert [Gl. (5)] $\frac{1}{4}\beta(1-e^{-\alpha l})^2$.

Bei der Ausmessung der Glorie haben sich nun einige Unstimmigkeiten ergeben, indem die Beugungsformel auf die einzelnen Ringe angewendet, verschiedene Werte für die Tropfenradien lieferte. Ihre zwanglose Erklärung finden diese Abweichungen in der Heterogenität des Nebels. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß obige Formeln *streng* nur für den Grenzfall des homogenen Mediums gelten; dadurch aber, daß die Nebeltröpfchen einen gewissen Abstand voneinander haben, ist der Entstehung, insbesondere jedoch der Ausdehnung des Intensitätsmaximums ein gewisser Spielraum gegeben, der proportional dem Abstande der Tropfen ist. Da dieser im Durchschnitt gleich $1/N^{1/3}$ ist, die Erscheinungen im reflektierten Lichte aber bereits schon bei ca. $d = 5$ nahezu ihre maximale Helligkeit annehmen, so ist die *Minimal*winkelgrenze, zwischen welcher noch durch keine Tropfen verdeckte Strahlen in das an der Oberfläche des Nebels sich befindende Auge des Beobachters gelangen können, gegeben durch $\sin\varphi = a/l = \frac{N^{2/3}\pi r^2}{5}$, ein Wert, der leicht die Größenordnung eines Grades annehmen kann. Der Erfolg wird nun der sein, daß die *reflektierten* Beugungsringe verblassen, das Intensitätsmaximum aber an Ausdehnung zunimmt, ev. noch von einer rötlichen Aureole umgeben ist. Sieht man sich daraufhin die experimentellen Messungen der Glorie an, so muß es sofort auffallen, daß z. B. von den neun vergleichbaren Werten, die Pernter[1]) gibt, vier Messungen richtige Werte ergeben, wenn die Ausdehnung des Intensitätsmaximums in Abzug gebracht wird (d. h. ohne diese Korrektur ist der Tropfenradius aus dem zweiten Ring etwas zu *groß*). Die fünf anderen Messungen jedoch zeigen merkwürdig kleine „erste" Ringe, die die Werte aus den übrigen Ringen durchweg um ca. *40 Prozent* zu *klein* erscheinen lassen und zwar sinken die Werte noch mit wachsender Ordnungszahl der Ringe! Es ist deshalb einleuchtend, daß hier die Numerierung der Ringe falsch ist und der „erste" Ring in Wirklichkeit die Ausdehnung des Intensitätsmaximums bedeutet. Darauf hin deutet ferner die Bemerkung Pernters, daß der „zweite" Ring stets am genausten meßbar war, während dies, wie auch

1) J. Pernter, Meteorologische Optik. S. 474.

bei allen andern Beugungserscheinungen beobachtet, beim helleren ersten Ring zu erwarten ist.[1]) Rechnet man nun unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Lichtquelle die Ringe in diesem Sinne aus, so erhält man tatsächlich Übereinstimmung in den Werten. Auch die anderen Beobachtungen, z. B. die photographische Aufnahme von Wegner[2]), sind in diesem Sinne auszuwerten und liefern dann gute Übereinstimmung. Somit ist die Ursache für die Abweichung bei der Glorie die falsche Numerierung der Ringe und die Ausdehnung des Intensitätsmaximums und *nicht* etwa eine Ungültigkeit der Beugungsformel.

Dies möge für die Theorie der Glorie genügen. Zu bemerken wäre nur noch, daß bei kleinen Tropfen, wo infolge von Interferenz von gebeugtem, gebrochenem und reflektiertem Lichte andere eigenartige Farbenerscheinungen auftreten, in beiden Fällen des durchgehenden Lichtes und der Glorie andere Beugungsformeln zu benutzen sind, welche ich in einer früheren Arbeit[3]) bereits untersucht habe.

Im großen und ganzen dürften hiermit die Erscheinungen, die sich aus der Streuung des Lichtes in trüben Medien großer Teilchen ergeben, erschöpft sein. Einzelheiten lassen sich noch leicht aus den angegebenen Formeln ableiten. Nur auf die Frage der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes, bei deren Lösung obige Formeln berücksichtigt werden müßten, möchte ich noch hinweisen. Aus der Möglichkeit eines Intensitätsmaximums und dem Beispiele der Glorie ergibt sich die Tatsache, daß für *diffus reflektierende* Substanzen das Lambertsche Gesetz schwer realisiert werden kann.[4]) Viel leichter ist das der Fall für diffus *durchscheinende* Körper, wie es das Beispiel einer gleichmäßigen Wolkendecke, deren Dichte größer als 17 ist [Gl. (4) S. 260], zeigt. Auch einige astronomische Fragen könnten im Anschluß an die obigen Formeln noch behandelt werden, während für die Lichtstreuung durch kollodiale

1) Auch der Umstand, daß eine fünffache Glorie beobachtet wird, während dies bei den Kränzen nicht der Fall ist, spricht dafür.

2) A. Wegner, Jahrb. d. Deutschen Luftfahrerverbandes 1911.

3) R. Mecke, Ann. d. Phys. 61. S. 471—500. 1920; 62. S. 623 bis 648. 1920.

4) Vgl. H. Seeliger, Münch. Ber. 18. S. 227. 1888.

Lösungen mehr die Rayleighsche Theorie in Betracht kommt. Die Anwendung aber der in dieser Arbeit gemachten Überlegungen auf das kurzwellige Gebiet der Röntgen- und γ-Strahlen gedenke ich in einer weiteren Arbeit folgen zu lassen.

Zusammenfassung.

Im Gegensatz zu der Rayleighschen Theorie der Lichtstreuung in trüben Medien, bei welcher die Teilchen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes angenommen werden müssen [1]), untersuchte ich die Streuung bei großen Teilchen, die noch den makroskopischen Gesetzen der Optik unterworfen waren. Hierbei mußte dann auch auf die beiden möglichen Fälle einer Streuung durch Reflexion und Brechung und einer durch Beugung Rücksicht genommen werden, während der der Absorption nur kurz erwähnt werden brauchte. Zur Beurteilung der Sichtbarkeit der einzelnen Erscheinungen, z. B. einer Lichtquelle, wurde ferner noch die relative Helligkeit, der Kontrast, zu Hilfe genommen.

Die so erhaltenen Formeln, angewendet auf den zumeist vorliegenden Fall des (homogenen) Nebels, brachten nun die Lösung einiger noch ungeklärter Fragen der optischen Meteorologie. Insbesondere konnte dadurch eine Theorie der Beugungserscheinungen von *räumlich* unregelmäßig verteilten Beugungsschirmen und daran anschließend eine Theorie der Glorie gegeben werden.

Schließlich wurde noch auf die Frage der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes für diffus reflektierende und durchscheinende Körper hingewiesen.

Bonn a. Rh., Physikal. Institut der Univers., März 1921.

1) Ferner müssen die Abstände der Teilchen voneinander klein sein und ihre Brechungsexponenten wenig von dem der Umgebung verschieden. Das Rayleighsche trübe Medium ist also *homogener*, als das hier angenommene.

(Eingegangen 23. März 1921.)

6. *Zur Theorie der Messungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen an zwei magnetisch gekoppelten Kreisen;* von *Heinrich Pauli.*

(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.)

Inhalt: I. Die Theorie der ungedämpften Schwingung. — II. Die praktische Anwendung der gefundenen Beziehungen. — III. Vereinfachung der Beziehungen durch Näherungen.

I. Die Theorie der ungedämpften Schwingung.

a) Ansatz einer ungedämpften Schwingung in einem Kreise.

Das Auftreten einer ungedämpften Eigenschwingung in einem Schwingungskreise läßt sich mathematisch folgendermaßen fassen: der Kreis bestehe aus Kapazität C, Selbstinduktion L und dem Widerstand R^+, der alle Energieverluste umfassen soll, und es sei i die Stromstärke zur Zeit t. Ohne Erregung gilt das Spannungsgleichgewicht:

$$L\frac{di}{dt} + R^+ i + \frac{1}{C}\int i\,dt = 0. \tag{1}$$

Eine sinusförmige ungedämpfte Schwingung von der Frequenz ω oder, mathematisch ausgedrückt, ein Integral von der Form $i = Je^{j\omega t}$ (wo $j = \sqrt{-1}$) wird nur dann möglich, wenn noch ein Glied hinzukommt, das R^+ aufhebt. Man muß daher in den Kreis noch einen „negativen Widerstand" R^- einschalten, z. B. einen Lichtbogen, oder mit Hilfe eines trägheitslosen Relais eine Selbsterregungsschaltung vornehmen, die die gleiche Wirkung hat. Unter der Voraussetzung, daß dadurch nicht zugleich noch ein imaginäres Glied hereingebracht wird, bildet sich dann die ideale (dämpfungsfreie) Eigenfrequenz $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ aus. Diese Voraussetzung heißt physikalisch, daß zwischen Strom und Spannung am negativen Widerstand keine Phasenverschiebung besteht — andernfalls würde die Frequenz von der Erregungsweise abhängig. Da außerdem R^- konstant sein

soll, so muß die Stromspannungskurve des Schwingungserzeugers eine „geradlinig fallende Charakteristik" sein — eine gekrümmte hätte Oberschwingungen zur Folge.

Der Lichtbogen genügt beiden Bedingungen nicht hinreichend; mit Elektronenröhren kann man sie aber weitgehend erfüllen (Möller [22]). Daher dürfen und sollen diese Voraussetzungen im folgenden gefordert werden. Dann gilt der Satz: Die *„phasenreine" Selbsterregung ungedämpfter Sinusschwingungen in einem schwingungsfähigen Gebilde wird zweckmäßig durch einen reellen negativen Widerstand in Rechnung gesetzt, der alle mit ihm in Reihe liegenden Verlustwiderstände aufhebt.*

b) Eine ungedämpfte Schwingung in gekoppelten Kreisen.

In gekoppelten Systemen kommt die Rückwirkung der Widerstände in den angekoppelten Kreisen zu dem Widerstand R_1^+ des erregten Kreises hinzu, so daß $|R_1^-| > R_1^+$ sein muß. Setzt man dann $R_1^+ + R_1^- = R_1$, *so unterscheidet sich der Ansatz für die ungedämpfte Erregung formell nicht mehr von dem für freie Schwingungen.* F. Kiebitz hat in diesen Annalen [12] „die vollständige Lösung der Differentialgleichungen zweier magnetisch gekoppelter, konstant gedämpfter elektrischer Schwingungskreise" gegeben. Darin werden im vierten Abschnitt „zwei nicht abgestimmte, ungedämpfte Schwingungskreise" als widerstandslose Kreise behandelt und gefunden, daß in diesen *zwei* ungedämpfte Schwingungen gleichzeitig möglich sein müßten. Dieser „ideale Fall" darf nicht verwechselt werden mit dem vorliegenden Fall der Unterhaltung *einer* ungedämpften Schwingung in gekoppelten Kreisen. Es soll nun gezeigt werden, wie auch die Theorie dieser Schwingung aus der von Kiebitz gegebenen allgemeinen Lösung hervorgeht.

In beiden Kreisen überlagern sich im allgemeinen Fall [3] zwei Schwingungen von konstanter Frequenz ω und Dämpfung ϱ, für die Kiebitz in Formel IIIb und IIIc Ausdrücke angibt [12]. Wenn nun der erste von beiden Kreisen in der oben erörterten Weise durch einen negativen Widerstand erregt wird, dann *gelten wiederum die Kiebitzschen Lösungen,* nur ist der Gang der Rechnung jetzt umgekehrt: während dort aus „konstant gedämpften Kreisen" ($W_1 = \text{const}$, $W_2 = \text{const}$) die dadurch bedingten Frequenzen und Dämpfungen berechnet werden,

halten wir eine Dämpfung gleich Null und berechnen den hierfür nötigen Primärwiderstand R_1.*)

Die Bedingung dafür, daß eine Dämpfung Null bleibt, ersieht man am besten aus der dortigen Gl. (z'); sie lautet $z = c$ oder durch Einsetzen in (IV):

$$b^2 - bcd + ad^2 = 0. \tag{IVu}$$

Diese Bedingung ist für R_1 vom 3. Grade, d. h. *es gibt entweder drei oder immer mindestens einen negativen Widerstand, der eine ungedämpfte Schwingung in den gekoppelten Kreisen zu unterhalten imstande ist.* Die ungedämpfte Schwingung folgt zu

$$2\omega_2^2 = c - \sqrt{c^2 - 4a}, \tag{IIIu}$$

die andere zu

$$2\omega_1^2 = c + \sqrt{c^2 - 4a} - 2d^2 \tag{IIIg}$$

mit der Dämpfung $\varrho_1 = d$.

Die zweite Schwingung wird nur im Falle $d = 0$ ebenfalls ungedämpft; gleichzeitig wird nach (IVu) dann auch $b = 0$ und nach Definition $\varrho_1 = \varrho_2$, d. h. im Fall der Abstimmung beider Kreise sind beide Kopplungswellen ungedämpft schwingungsfähig. Wenn trotzdem nur eine auftritt, so liegt das an den Eigenschaften des Schwingungserzeugers.

Diese Ergebnisse stimmen vollständig mit den inzwischen von K. Heegner [25]) veröffentlichten überein; somit kann bezüglich der Diskussion der erhaltenen Formeln auf jene Arbeit verwiesen werden. Die dort nicht angegebenen Amplituden und Phasen lassen sich wiederum aus den von Kiebitz gegebenen allgemeinen Formeln entnehmen; übersichtlicher ist jedoch folgender Weg.

Aus den bisherigen Erörterungen folgt, daß *nach hinreichend langer Zeit die gedämpfte Schwingung als abgeklungen gelten kann und die ungedämpfte allein übrig geblieben ist.* Dann sind die Ströme in beiden Kreisen von der einfachen Form $i = J\cos(\omega t + \varphi)$ und es wird möglich, folgende vereinfachte

*) Z. B. läßt sich jetzt die Frage beantworten, in welcher Weise die in denselben Kreisen mit Funken oder Lichtbogen erregten Schwingungen miteinander verwandt sind [17]).

Ableitung der Theorie der ungedämpften Schwingung in gekoppelten Kreisen zu geben:

c) Vereinfachte Ableitung der Theorie.

Der Spannungsansatz für zwei magnetisch gekoppelte Kreise lautet bekanntlich (?), wenn M die Gegeninduktion ist:

$$L_1 \frac{di_1}{dt} + R_1 i_1 + \frac{1}{C_1}\int i_1\, dt = M\frac{di_2}{dt}, \tag{2}$$

$$L_2 \frac{di_2}{dt} + R_2 i_2 + \frac{1}{C_2}\int i_2\, dt = M\frac{di_1}{dt}. \tag{3}$$

Hierin setzen wir (4) $R_1 = R_1^{+} + R_1^{-}$ und fragen, bei welchem R_1^{-} eine Lösung

$$i_1 = J_1 \cos\omega t, \qquad i_2 = J_2 \cos(\omega t + \varphi) \tag{5}$$

möglich ist. Durch Einsetzen folgt

$$-R_1 J_1 = \omega M J_2 \sin\varphi, \tag{6}$$

$$+R_2 J_2 = \omega M J_1 \sin\varphi, \tag{7}$$

$$\left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}\right) J_1 = \omega M J_2 \cos\varphi, \tag{8}$$

$$\left(\omega L_2 - \frac{1}{\omega C_2}\right) J_2 = \omega M J_1 \cos\varphi. \tag{9}$$

Diese vier Gleichungen genügen, um die vier Unbekannten: das den negativen Widerstand enthaltende R_1, die entstehende Frequenz ω, das entstehende Amplitudenverhältnis J_2/J_1 und die Phasenverschiebung φ zu berechnen. Gewissermaßen als Probe sei angeführt, daß aus (6) und (7) gefolgert werden kann:

$$R_1 J_1^2 + R_2 J_2^2 = 0 \quad \text{oder} \quad R_1^{+} J_1^2 + R_2 J_2^2 = -R_1^{-} J_1^2, \tag{10}$$

d. h. *zur ungedämpften Erregung zweier gekoppelter Kreise ist so viel „negativer Widerstand" erforderlich, daß die dadurch aufgewandte Leistung die in den positiven Widerständen beider Kreise verbrauchten Leistungen deckt.* Dies ist die Energiebilanz.

Zugleich geht hieraus hervor, daß R_1 stets negativ sein muß.

II. Praktische Anwendung der gefundenen Beziehungen.

a) Über die Messung der vorkommenden Größen.

Die gewonnenen Beziehungen gestatten, jede beliebige Aufgabe anzugreifen. Für die Technik ist das Problem der

ungedämpft schwingenden gekoppelten Kreise von Bedeutung bei der Konstruktion eines Zwischenkreissenders, und es ist in diesem Sinne von Möller[22], Harms[23] und Heegner[24] behandelt worden. Für die Physik sind nicht nur die Erscheinungen als solche, sondern vor allem ihre Anwendung bei elektrischen Messungen von Interesse[1-4]. Indem nun für die Erörterung von Meßverfahren eine Übersicht über die Vorgänge unerläßlich ist, sollen im folgenden die Erscheinungen möglichst übersichtlich beschrieben werden.

Zunächst ist Klarheit darüber erforderlich, wie weit wir überhaupt imstande sind, die Vorgänge messend zu verfolgen. *Kapazitäten* und *Selbstinduktionen* kann man berechnen oder mit berechneten Normalstücken in einer Brückenschaltung vergleichen. Damit ist auch die Messung von *Frequenzen* $o = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ sichergestellt; das bekannte Resonanzverfahren zum Vergleich zweier Frequenzen wird aus dieser Theorie begründet werden. Kleine *Gegeninduktionen* neben großen Selbstinduktionen lassen sich aber in der Brücke schlecht messen. Und die Messung des *Gesamtwiderstands* eines schwingungsfähigen Gebildes wird durch die Hautwirkung und oft auch durch nichtstationäre Stromverteilung erschwert. Von den entstehenden Größen sind die *Effektivstromstärken* mit bekannten Mitteln gut meßbar, ebenso die *entstehende Frequenz*. Der *negative Widerstand* R_1^- ist zwar an sich unter den hier geforderten Voraussetzungen durch eine Gleichstromeichung zu ermitteln, aber da er nur zusammen mit R_1^+ als R_1 auftritt, so ist letztere Größe nicht durch einfache Messung zu ermitteln. Auch für die *Phasenverschiebung* φ sind geeignete Meßverfahren noch nicht bekannt.

Diese Übersicht zeigt, daß es nicht einfach ist, die hier entwickelte Theorie experimentell zu prüfen; aber sie eröffnet eine sehr wichtige Möglichkeit: *Sind in gekoppelten Kreisen weder die Gegeninduktion noch die Widerstände bekannt, so lassen sich diese mittels der theoretischen Beziehungen durch Messung der entstehenden Amplituden und Frequenzen berechnen.*

b) Einführung neuer Rechengrößen.

Betrachtet man die Theorie unter dem eben entwickelten Gesichtspunkt der Messungen, so können zunächst R_1 und φ

als unbeachtet eliminiert werden. Wir erhalten als erste Gleichung, wenn die „Eigenfrequenz" des ersten Kreises als $\frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} = o_1$ und die des zweiten als $\frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}} = o_2$ bezeichnet werden,

$$\frac{1 - \frac{o_1^2}{\omega^2}}{1 - \frac{o_2^2}{\omega^2}} = \frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2} \tag{11}$$

und als zweite bleibt

$$\frac{M^2}{L_1 L_2} = \left(1 - \frac{o_1^2}{\omega^2}\right)\left(1 - \frac{o_2^2}{\omega^2}\right) + \frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2} \cdot \frac{R_2^2}{\omega^2 L_2^2} \cdot \tag{12}$$

Diese Gleichungen stellen die beiden entstehenden Größen ω und J_2/J_1 in ihrer Abhängigkeit von den sechs Grundgrößen L_1, C_1, L_2, C_2, R_2 und M dar; aber es fällt sofort auf, daß nur mehr fünf Ausdrücke überhaupt vorkommen. Nämlich es ist $\frac{M}{\sqrt{L_1 L_2}} = k$ der bekannte Kopplungskoeffizient, $\frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2} = y^2$ ein Maß für das Amplitudenverhältnis, $\frac{R_2}{\omega L_2}$ ist dem bekannten logarithmischen Dämpfungsdekrement $\delta = \frac{\pi R}{\omega L}$ proportional, und wenn man das entstehende ω von den Grundgrößen absondert, dann ist $\frac{o_1^2}{\omega^2} = z$ ein Maß der entstehenden Frequenz, $\frac{o_2^2}{o_1^2} = x$ ein Maß der vorliegenden „Verstimmung" und $\frac{R_2}{o_1 L_2} = d$ ein Maß der sekundären Dämpfung. Die beiden Gl. (11) und (12) lauten dann:

$$y^2 = \frac{1 - z}{1 - x z} \quad \text{oder} \quad z = \frac{1 - y^2}{1 - x y^2} \tag{11}$$

und

$$k^2 = (1 - z)(1 - x z) + y^2 z d^2. \tag{12}$$

Dieses Ergebnis heißt in Worten: *Die in zwei gekoppelten Kreisen bei phasenreiner Unterhaltung der ungedämpften Schwingung entstehenden Frequenz- und Amplitudenverhältnisse (z, y) hängen nur von drei Eigenschaften der beiden Kreise, ihrer Verstimmung, Kopplung und der Sekundärdämpfung (x, k, d) ab.* Weiter besagt Gl. (11), daß das entstehende Amplitudenverhältnis, das Frequenzverhältnis und die Verstimmung ohne Rücksicht auf Kopplung und Dämpfung voneinander abhängen; mit anderen

Worten, *daß eine Frequenz- und eine Amplitudenmessung bei bekannter Verstimmung nebeneinander nichts Neues bringen, sondern sich nur bestätigen müssen.* Es empfiehlt sich daher, die eine von der anderen auch in der Theorie zu trennen. Dann erhalten wir eine Frequenzgleichung, die z, und eine Amplitudengleichung, die y^2 in Abhängigkeit von x, k^2 und d^2 darstellen. Je nachdem hierin x, k oder d als unabhängige Veränderliche gewählt werden, lassen sich verschiedene Meßreihen vornehmen.

c) Theorie der Meßreihen (Resonanzkurven).

Bei Aufnahme einer Meßreihe nimmt man eine einzige der Grundgrößen, die dabei leicht meßbar ist, veränderlich unter Konstanthaltung der übrigen. Die Änderung einer Selbstinduktion empfiehlt sich nicht, da sie in Eigenfrequenz, Kopplung und Dämpfung eingeht. Veränderungen der Gegeninduktion oder des Widerstands im zweiten Kreise sind wohl ausführbar, aber sie sind gerade die gesuchten Größen. So bleibt die Variation einer der beiden Kapazitäten, die an einem geeichten Drehkondensator leicht ausführbar ist. Meist wird der sekundäre verändert, dann ist o_1 konstant und o_2 variabel. Die Verstimmung $x = \frac{L_1 C_1}{L_2 C_2}$ benützt man im allgemeinen um die Abstimmungslage $x = 1$ herum; sie kann nicht beliebig groß, wohl aber $= 0$ gemacht werden, wenn man den Sekundärkondensator kurzschließt (nach Kiebitz[13]).

1. Die *Frequenzgleichung* folgt aus Gl. (11) und (12) zu:

$$(1 - x z)^2 - k^2 \frac{1 - x z}{1 - z} + z d^2 = 0. \tag{13}$$

Der besondere Wert $z = 1$ ist nur bei Abstimmung $x = 1$ möglich und bedeutet

$$o_1 = o_2 = \omega, \tag{13r}$$

den Einklang der drei Frequenzen: die „Resonanz“. Nach seiner Abspaltung bleiben die Kopplungsfrequenzen bei Abstimmung:

$$z = 1 - \tfrac{1}{2} d^2 \pm \sqrt{k^2 - d^2 + \tfrac{1}{4} d^4}. \tag{13d}$$

Für $x = 0$ folgt:

$$(1 - z)(1 + z d^2) = k^2. \tag{13k}$$

Die nachfolgende Fig. 1 veranschaulicht fünf Frequenzkurven bei gleicher Dämpfung $d = 0{,}0447$ und den Kopplungen: A.) $k = 0{,}2$; B.) 0,08; C.) 0,0447; D.) 0,0224; E.) 0,00447. Als Abszissen sind die Verstimmungen von 0 bis 2,0 und als Ordinaten die z-Werte von 0,8 bis 1,2 stark vergrößert aufgetragen.

Frequenzkurven.

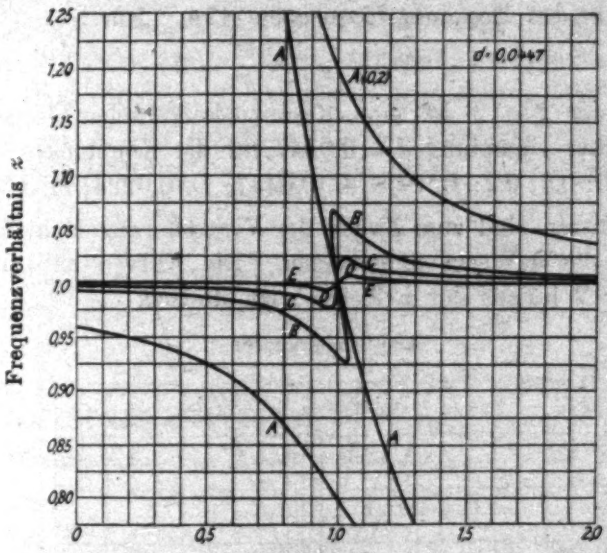


Fig. 1.

2. Die *Amplitudengleichung* wird auch Resonanzkurve des Stromeffektes [1] für ungedämpfte Schwingungen genannt; Heegner behandelt eine Kurve des „induzierten Widerstands", die unserer Amplitudenkurve proportional ist. Sie lautet:

$$(14)\quad \left\{ \begin{aligned} &(1 - x y^2)^2 (1 - k^2) - (1 - x y^2)(1 + x - y^2 d^2)(1 - y^2) \\ &\qquad + x(1 - y^2)^2 = 0, \end{aligned} \right.$$

bzw. nach Potenzen von y^2 geordnet:

$$(14')\quad \left\{ \begin{aligned} &y^6 x d^2 - [x^2 k^2 + (1 + x) d^2] y^4 + [(1 - x)^2 + 2x k^2 \\ &\qquad + d^2] y^2 - k^2 = 0, \end{aligned} \right.$$

oder nach x aufgelöst:

$$(14'')\quad \left\{ \begin{aligned} &(1 - y^2 k^2) x = 1 - k^2 + \tfrac{1}{2} y^2 d^2 (1 - y^2) \\ &\qquad \pm (1 - y^2) \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \tfrac{1}{4} y^4 d^4}. \end{aligned} \right.$$

Zur Abstimmung $x = 1$ gehören drei Werte von y^2:

$$(1 - y^2)^2 (k^2 - y^2 d^2) = 0$$

oder

$$y^2 = 1, \quad y^2 = 1, \quad y^2 = \frac{k^2}{d^2} . \tag{14d, r}$$

Davon gehört der letzte zur Resonanzlösung $z = 1$, wie durch Einsetzen in Gl. (11) ersichtlich ist, und die Doppellösung $y^2 = 1$ zu den beiden Kopplungsfrequenzen (47a). Für $x = 0$ folgt:

$$1 + d^2 (1 - y^2) - \frac{k^2}{y^2} = 0 . \tag{14k}$$

In der Fig. 2 ist eine Resonanzkurvenschar dargestellt bei gleicher Dämpfung $d = 0{,}0447$ für die Kopplungen: A.) $k = 0{,}9$; 0,5; 0,2; B.) 0,08; C.) 0,0447; D.) 0,0224; E.) 0,00447. Als Ordinaten sind zum Zweck der Vergrößerung nicht die y^2, sondern die y-Werte aufgetragen. Die Kurven nähern sich über $x = 2$ hinaus der x-Achse asymptotisch.

Amplitudenkurven.

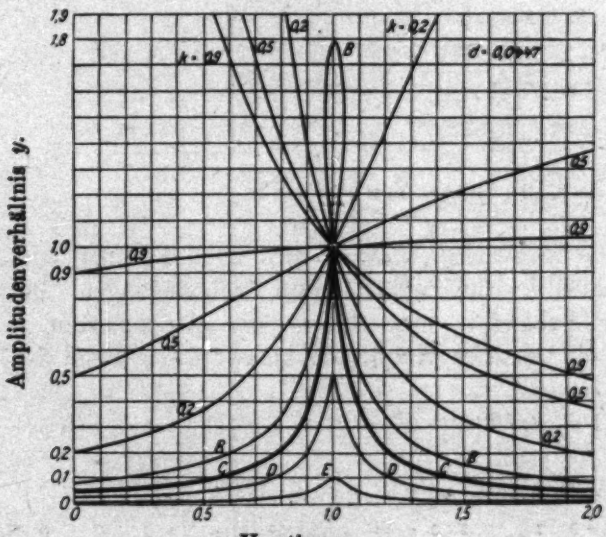


Fig. 2.

3. *Eine Beziehung zwischen Frequenz- und Amplitudenverhältnis.* Eliminiert man die Verstimmung aus Gl. (11) und (12), so bleibt

$$k^2 y^2 = (1 - z)^2 + y^4 z d^2$$

oder z als Funktion von y^2 bei konstantem k^2 und d^2:

$$(15)\quad \begin{cases} z = 1 - \frac{1}{2} y^4 d^2 \pm \sqrt{y^2 k^2 - y^4 d^2 + \frac{1}{4} y^8 d^4} \\ \qquad = 1 - \frac{1}{2} y^4 d^2 \pm y^2 \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} y^4 d^4}. \end{cases}$$

Diese Gleichung zeigt deutlich die Verwandtschaft zwischen Verstimmung und Frequenzverhältnis.

4. *Die Beziehungen bei veränderlicher Primärkapazität.* Wenn statt des zweiten der erste Kreis verstimmt wird, lassen sich entsprechende Abkürzungen gebrauchen, indem o_2 die Stelle mit o_1 vertauscht. Es sei, unter Kennzeichnung der bisherigen Rechengrößen mit dem Zeiger 1, nunmehr gesetzt:

$$x_2 = \frac{o_1^2}{o_2^2} = \frac{1}{x_1}; \quad z_2 = \frac{o_2^2}{\omega^2}; \quad d_2 = \frac{R_2}{o_2 L_2}.$$

Das Amplitudenverhältnis und die Kopplung bleiben dabei dieselben. Dann lautet Gl. (11):

$$(11\,\mathrm{p}) \qquad y^2 = \frac{1 - x z}{1 - z} \quad \text{oder} \quad z = \frac{1 - y^2}{x - y^2},$$

während Gl. (12) unverändert bleibt.

Daraus folgt als Frequenzgleichung

$$(13\,\mathrm{p}) \qquad (1 - z)^2 - k^2 \frac{1 - x}{1 - x z} + z d^2 = 0$$

und als Amplitudengleichung

$$(14\,\mathrm{p})\quad \begin{cases} y^6 d^2 - [k^2 + (1 + x) d^2] y^4 + [(1 - x)^2 + 2 x k^2 + x d^2] y^2 \\ \qquad - x^2 k^2 = 0 \end{cases}$$

oder

$$x\left(1 - \frac{k^2}{y^2}\right) = 1 - k^2 - \frac{1}{2} d^2 (1 - y^2) \pm (1 - y^2) \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} d^4}.$$

Diese Gleichungen haben bei Abstimmung $x = 1$ notwendigerweise wieder dieselben Lösungen (13d, r) und (14d, r). Der Gl. (15) entspricht hier ein besonders einfacher Ausdruck:

$$(15\,\mathrm{p}) \qquad z = 1 - \frac{1}{2} d^2 \pm \sqrt{\frac{k^2}{y^2} - d^2 + \frac{1}{4} d^4}.$$

Die meisten in diesem Abschnitt entwickelten Beziehungen sind noch zu verwickelt, um ohne weiteres Anwendung finden zu können. Es soll daher untersucht werden, welche Vernachlässigungen bei Messungen vorgenommen werden dürfen.

III. Vereinfachung der Beziehungen durch Näherungen.

a) Zulässige Vernachlässigungen.

1. *Die Größenordnung der Dämpfung.* Auf Grund der Leistungsbilanz (10): $R_1^- J_2^1 + R_1^+ J_1^2 + R_2 J_2^2 = 0$ würde eine Zunahme des Stromes J_2 gegenüber J_1 bei gegebenem R_2 eine beträchtliche Steigerung der aufgewandten Leistung erfordern. Hier kommt man bei den bekannten Schwingungserzeugern sehr bald an eine Grenze; Werte von J_2/J_1, die groß gegen 1 wären, sind praktisch nicht mehr möglich. Dasselbe gilt dann auch von $y^2 = \frac{L_2 J_2^2}{L_1 J_1^2}$, solange $L_2 : L_1$ keinen extremen Wert annimmt, was im folgenden ausgeschlossen sei. Aus demselben Grunde darf der Widerstand R_2 nicht zu groß genommen werden; bei den heute verfügbaren Mitteln bleibt infolgedessen d^2 *in der Regel klein gegen 1.*

Unter dieser Voraussetzung liegt es nahe, in der Gl. (14) der Resonanzkurve das Dämpfungsglied d^2, das mit dem niemals großen y^2 multipliziert nur ein einziges Mal neben einer 1 auftritt, gänzlich zu vernachlässigen. Dieser Fall, den schon Oberbeck[2] und andere[12, 23] behandelt haben, umfaßt aber erfahrungsgemäß nicht alle Erscheinungen. Hier ist ein genaueres Eingehen nötig.

2. *Die fünf Fälle des Verhältnisses von Kopplung zu Dämpfung.* Im Gegensatz zu Gl. (14) zeigt Gl. (14'), daß d^2 nur scheinbar neben 1, in Wirklichkeit neben $(1 - x)^2$ und k^2 auftritt. Ersteres geht beim Durchgang durch die Abstimmungslage durch Null hindurch; *demnach darf d^2 nur dann gänzlich vernachlässigt werden, wenn es auch neben k^2 verschwindet, sonst nur bei großer Verstimmung.*

Ist hingegen k^2 ebenso wie d^2 klein gegen 1, dann müssen zwar beide berücksichtigt werden, aber zugleich können höhere Potenzen neben der 1 wegfallen. Mit Rücksicht auf die wichtigen Abstimmungslösungen $y^2 = 1$ bzw. $y^2 = \frac{k^2}{d^2}$ seien die Fälle $\frac{k^2}{d^2} \gtreqless 1$ unterschieden.

Wenn schließlich die Kopplung k^2 so klein gegen die Dämpfung d^2 wird, daß auch das Resonanzamplitudenverhältnis $y^2 = \frac{k^2}{d^2}$ neben 1 verschwindet, so gibt dies zu weiteren Vernachlässigungen Anlaß.

Die Unterscheidung dieser Fälle ist praktisch längst üblich. Aber erst auf Grund dieser Untersuchung lassen sich *folgende scharfe Definitionen* geben: es liege vor

A. feste Kopplung,	wenn	$1 > k^2 \gg d^2$,
B. lose Kopplung,	wenn	$1 \gg k^2 > d^2$,
C. kritische Kopplung,	wenn	$1 \gg k^2 = d^2$,
D. lose Kopplung,	wenn	$k^2 < d^2 \ll 1$,
E. äußerst lose Kopplung,	wenn	$k^2 \ll d^2 \ll 1$ ist.

(Bekanntlich bleibt k stets kleiner als 1.)

Für diese fünf Fälle lassen sich durch Einführung der angedeuteten Vernachlässigungen in die Gl. (13), (14) und (15) eine ganze Reihe von Näherungsgleichungen geben, die aber hier aus Mangel an Raum nicht entwickelt werden können. Sie sind weit besser als die strengen Beziehungen geeignet, eine Kurvendiskussion vorzunehmen, deren Ergebnis im folgenden kurz zusammengefaßt werden soll.

b) Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei kleiner Dämpfung.

A. *Bei fester Kopplung*, d. h. wenn $k^2 \gg d^2$ ist, sind bei beliebiger Verstimmung zwei*) verschiedene Amplituden- und Frequenzverhältnisse möglich (Figg. 1*A*, 2, 3); welche von diesen beiden sich einstellen, zeigt die Rechnung nicht. Auf Grund der Eigenschaften der Schwingungserzeuger springt das kleinere Amplitudenverhältnis, das den geringeren Leistungsaufwand erfordert, an; eine Erhöhung der aufgewandten Leistung führt nicht auf die andere Frequenz, sondern wird in Oberschwingungen umgesetzt. Infolge der Vernachlässigung jeder Dämpfung gilt die Näherungsgleichung auch für die die ungedämpfte begleitende gedämpfte Schwingung; zugleich gilt sie aus demselben Grunde auch für freie Ausgleichsvorgänge (Funkenschwingungen), so daß man sagen kann: von den beiden Kopplungswellen, die bei Funkenerregung gleichzeitig auftreten, ist hier eine ungedämpft, während die andere gedämpft geblieben ist [17, 23, 11].

*) Das mathematisch vorliegende dritte Amplitudenverhältnis ist physikalisch nicht darstellbar, weil es sehr groß gegen 1 ist.

Verändert man jetzt C_1 oder C_2 durch die Abstimmung $x = 1$ hindurch, so wäre es denkbar, daß im Abstimmungspunkt, wo beide Kopplungswellen gleichzeitig ungedämpft sind, die eine aufhörte und die andere einsetzte, weil sie jetzt das kleinere Amplitudenverhältnis bekommt. Dabei müßte aber

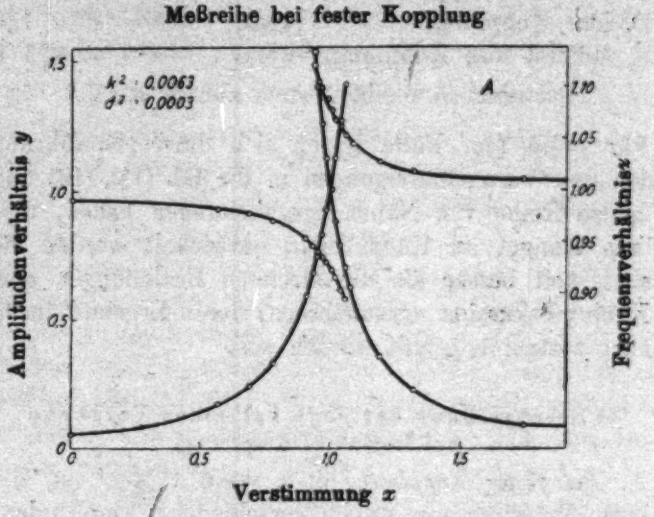
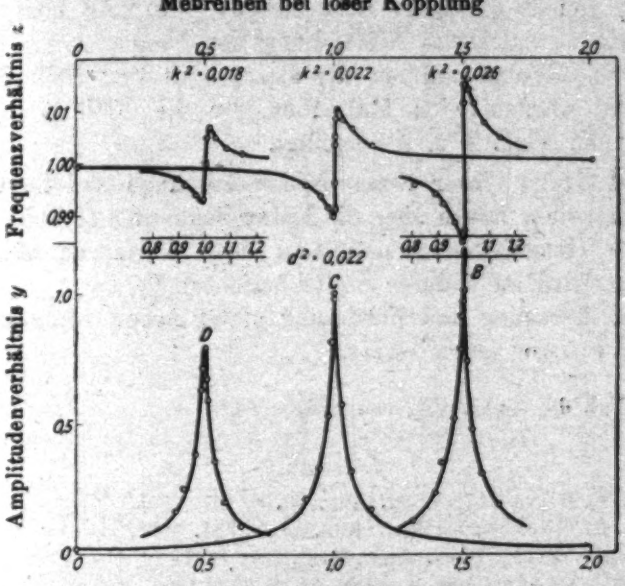


Fig. 3.

die Frequenz von (näherungsweise) $z = 1 + k$ nach $z = 1 - k$ springen, ebenso der Phasenwinkel φ um fast 180°; solche Unstetigkeiten sind physikalisch unmöglich, vielmehr wird die einmal begonnene Kopplungswelle fortgesetzt, solange der Schwingungserzeuger die durch die zunehmende Sekundäramplitude geforderte Mehrleistung herzugeben vermag. Wollte die begleitende Schwingung, deren Dämpfung jetzt theoretisch negativ geworden ist, neben der ersten entstehen, so müßten Schwebungen auftreten, d. h. ein Pendeln von Energie zwischen beiden Kreisen; dieser Zustand wird jedoch von einem nur an den einen Kreis angeschalteten Schwingungserzeuger nicht unterhalten. Die Erscheinung ist in der Praxis unter dem Namen „Ziehen" bekannt [11, 22, 24].

B. *Bei loser Kopplung* kann zuerst $1 > k^2 > d^2$ sein. Dann schließen sich die beiden durch den Doppelpunkt $x = 1$, $y^2 = 1$

gehenden Resonanzkurvenäste zu einer Schleife (Fig. 2*B*, 4*B*), deren Scheitel physikalisch unerreichbar bleibt, weil die zunehmende Amplitude spätestens dort abreißen wird, wo ihre Zunahme unendlich wird. Von der Frequenzkurve (Fig. 1*B*, 4*B*) ist der rückläufige Teil nicht darstellbar.*)



(äußerer Maßstab für *C*; innere Maßstäbe für *B* und *D*)

Fig. 4.

C. In dem *kritischen* Fall loser *Kopplung*, wo $1 > k^2 = d^2$ wird, hat die angenäherte Resonanzkurve eine Spitze in dem Punkt $x = 1$, $y^2 = 1$.*)(25) (Fig. 1*C*, 2*C*, 4*C*).

D. Wird im Bereich *loser Kopplung* $k^2 < d^2 \ll 1$, dann löst sich der Punkt $x = 1$, $y^2 = 1$ als isolierter aus dem Kurvenzug heraus und wird physikalisch unerreichbar. Die Kurve hat nun ein Maximum (Fig. 2*D*, 4*D*), das bei Vernachlässigung von d^2 neben 1 praktisch mit dem Resonanzwert

*) Bei veränderlichem Primärkreis behalten die Resonanzkurven in guter Näherung ihre Gestalt; der Verlauf der entstehenden Frequenz schmiegt sich dann statt der festen der veränderlichen Eigenfrequenz an.

$x = 1$, $y^2 = \frac{k^2}{d^2}$ zusammenfällt ([25]). Die Frequenz geht bei Abstimmung durch die Resonanz $\omega = o_1 = o_2$ hindurch (Fig. 1 *D*, 4 *D*), der hier nicht näher berechnete Phasenwinkel φ geht dabei durch 90°.*)

E. Der Fall *äußerst loser Kopplung*, gekennzeichnet durch $k^2 \ll d^2$, gleicht qualitativ dem vorigen (Fig. 2 *E*); quantitativ verschwindet dabei die Abweichung der Frequenz von $x = 1$ (Fig. 1 *E*). Resonanzkurven für diesen Fall sind vielfach veröffentlicht worden ([6, 10]); Meßreihen für die Fälle A. bis D. sind in den Figg. 3 u. 4 beigefügt.

Auf Grund dieser Kenntnis der Vorgänge und ihrer Gesetzmäßigkeiten lassen sich die bisher bekannten Meßverfahren auf ihre Genauigkeit prüfen und neue Verfahren ableiten. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.([26])

Die Anregung und Förderung dieser Arbeit verdanke ich Herrn Professor Dr. Kiebitz.

*) Vgl. die Anmerkung von voriger Seite

Literatur.

1. V. Bjerknes, Wied. Ann. **55**. S. 121. 1895.
2. A. Oberbeck, Wied. Ann. **55**. S. 621. 1895.
3. M. Wien, Wied. Ann. **61**. S. 151. 1897.
4. P. Drude, Ann. d. Phys. **15**. S. 717. 1904.
5. R. v. Traubenberg u. Monasch, Phys. Ztschr. **8**. S. 925. 1907.
10. C. Fischer, Ann. d. Phys. **28**. S. 57. 1909.
11. C. Fischer, Ann. d. Phys. **32**. S. 998. 1910.
12. F. Kiebitz, Ann. d. Phys. **40**. S. 138. 1913;
Jahrb. d. drahtl. Tel. **8**. S. 45. 1913.
13. F. Kiebitz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. S. 1240. 1913.
17. J. Zenneck, Lehrb. d. drahtl. Tel. 4. Aufl. S. 269. 1916.
22. H. G. Möller, Die Elektronenröhren, Samml. Vieweg. Heft 49. 1920.
23. F. Harms, Jahrb. d. drahtl. Tel. **15**. S. 442. 1920.
24. W. Seitz, Jahrb. d. drahtl. Tel. **15**. S. 460. 1920.
25. K. Heegner, Arch. f. Elektrot. **9**. S. 127. 1920;
Diss. Jena 1920.
26. H. Pauli, Diss. Hamburg 1920/21;
Jahrb. d. drahtl. Tel. **17**. Heft 5. 1921.

(Eingegangen 21. Januar 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Arthur

Werkstätten für

Spezialfabrik von

Rotierende Quecksilber-

System Pfeiffer, D.R.P.

Vakuummeter a. Kolli

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.

Eigene Spezial-Fabrikation

Fabrik-Marke

Inhalt.

Seite

1. E. Madelung und R. Fuchs. Kompressibilitätsmessungen an festen Körpern 289
2. Erich Kretschmann. Über die Wirkung des Planckschen Oszillators auf die spektrale Energieverteilung des Strahlungsfeldes 310
3. Edgar Meyer. Über die Beeinflussung des Funkenpotentials in Luft durch geringe Verunreinigungen 335
4. Hildegard Stücklen. Über den Einfluß von Wasserdampf auf das Funkenpotential 369
5. K. W. Meißner. Die Bergmannserie von Cäsium 378

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichnet genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9 I.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1921. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Kompressibilitätsmessungen an festen Körpern; von E. Madelung und R. Fuchs.*

Die neueren Fortschritte der Kristallgittertheorie machten die Wiederaufnahme von Messungen der Kompressibilität an Kristallen einfacher chemischer Zusammensetzung zu einem Bedürfnis. Um so dringender wurde dieses, als nur von verhältnismäßig wenigen Stoffen Kompressibilitätszahlen vorlagen und ihre Genauigkeit oft nicht genügend verbürgt war. Die in Tabellen aufgeführten Kompressibilitätskoeffizienten waren in der Hauptsache den Arbeiten folgender Forscher[1]) entnommen:

Regnault sowie Amagat hatten Metalle gemessen.

Röntgen-Schneider gaben Werte für Steinsalz und Sylvin.

Voigt untersuchte charakteristische Vertreter der Kristallsysteme.

Richards und seinen Schülern sind die Maßzahlen der K. zahlreicher Elemente, sowie der Haloide von Na, K, Ag und Tl zuzuschreiben.

Grüneisen hat genaue Zahlen für Metalle herausgebracht.

Der Methode nach scheiden sich die genannten Arbeiten in zwei Gruppen: 1. in solche, die von Piëzometern Gebrauch machten und unmittelbar Volumänderungen maßen: Regnault, Röntgen-Schneider, Amagat und Richards (letzterer hatte in einer anderen Arbeit auch die Längenänderung allseitig gedrückter Metallstäbe beobachtet), 2. in solche, die aus der getrennten Bestimmung der elastischen Konstanten die K. berechneten: Voigt bog und drillte Stäbchen, die aus dem betreffenden Kristall ausgeschnitten waren; Grüneisen bestimmte E aus übereinstimmenden Schwingungs- und Dehnungsbeobach-

1) V. Regnault, Mém. de l'acad. des sciences **26**. S. 229. 1847: E. H. Amagat, Ann. chim. et phys. **22**. S. 95. 1891; Röntgen-Schneider, Wied. Ann. **34**. S. 531. 1888; W. Voigt, Wied. Ann. **31**. **34**. **35**. **39**. **40**. **41**; Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**. S. 1; **61**. S. 77. 171. 183; **71**. S. 152; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **25**. S. 825. 1908; **33**. S. 1239. 1910.

tungen und $\mu = \frac{\text{Querkontraktion}}{\text{Längsdilatation}}$ an Metallstäben, auch führte er Messungen an Röhren aus (nach Mallock).

Für die in dieser Arbeit beabsichtigten Messungen kamen in Betracht: Voigts Verfahren oder die Piëzometermethode in irgendeiner Variante.

Von dem erstgenannten Weg mußte abgesehen werden. Nur von wenigen Kristallarten sind Stücke zu erhalten, groß genug um Meßstäbchen auszuschneiden. Aber auch in den Fällen, wo dies Voigt gelang, ist zum Teil wegen der Inhomogenität des Materials, zum Teil wegen der ungünstigen Berechnungsverhältnisse (oft Differenz großer Zahlen) die Genauigkeit der Meßergebnisse nicht befriedigend.[1])

Es blieb also nur der zweite Weg. Th. W. Richards hatte ihn als letzter beschritten. Zu seiner Arbeitsweise ist zu bemerken: Richards verwendete Glaspiëzometer. Den Stand des Meniskus des zu ihrer Füllung verwendeten Quecksilbers bestimmte er mittels elektrischen Kontaktes. In eine dem Piëzometer angeschmolzene Meßkapillare ragte ein feiner Platinstift. Den Augenblick seiner Berührung mit dem bei der Druckänderung wandernden Quecksilberniveau zeigte ein Galvanometer an, zugleich wurde ein Manometer beobachtet. Dann wurde der Druck abgelassen, der Druckzylinder aufgeschraubt, eine gewogene Quecksilbermenge in die Piëzometerkapillare zugefügt, verschraubt, ins Temperaturbad eingeführt, Druck gegeben und wieder das Eintreten des Kontaktes festgestellt.

Die Empfindlichkeit eines elektrischen Kontaktes mag für Kompressibilitätsmessungen hinreichen. Dagegen ergaben Vorversuche, bei denen im Gegensatz zu Richards der Hg-Meniskus dauernd beobachtet wurde, daß aus verschiedenen Gründen Fehler auftraten, welche man nur daran erkennen kann, daß beim Zurückgehen auf niederen Druck (nach Messungen bei höherem Druck) die erste Einstellung des Meniskus nicht wieder erreicht wurde. Bei Richards Verfahren konnte ein solcher Fehler dem Beobachter verborgen bleiben.

Zu Bedenken gibt ferner der Umstand Anlaß, daß es bei Richards Methode überaus schwierig ist, in jedem Falle einen hinreichenden Temperaturausgleich zwischen Piëzometer und

1) W. Voigt, Wied. Ann. 35. S. 649. 1888.

Temperaturbad zu erreichen. Man denke nur an die Notwendigkeit, nach jeder Beobachtung völlig zu entlasten, das Piëzometer aus dem Bad zu entfernen und wieder Druck zu geben und bedenke die damit verbundenen thermischen Vorgänge. 1 Grad Temperatursteigerung hebt etwa 50 Atmosphären Druckerhöhung auf. Wie bei den vorliegenden Messungen sich zeigte, war der erforderliche Wärmeausgleich bis auf ca. $^1/_{500}$ Grad zwischen Piëzometer und Bad trotz heftiger Bewegung der Badflüssigkeit und, obwohl während des ganzen Versuchs Piëzometer und Drucktopf im Bad verblieben, sehr langsam und nicht vor einer Wartezeit von einer Stunde beendet. Ohne die Möglichkeit, die Wärmekonstanz direkt, d. h. am Piëzometer zu erkennen, gehört jedenfalls ein ungewöhnliches experimentelles Gefühl dazu, den Zeitpunkt der Messung richtig zu wählen.

Demnach wurde als erste Forderung für die neue Arbeit aufgestellt: Der Stand der Piëzometerfüllung muß in einer Glaskapillare dauernd beobachtet werden. Das gleiche hatten schon Röntgen und Schneider ausgeführt. Aber die von ihnen angegebene Apparatur war für größere Drucke als etwa 8 Atm. nicht zu gebrauchen.

Die ersten Versuche zur vorliegenden Arbeit begannen im Jahre 1910 (Madelung). Es wurde ein Druckgefäß benutzt, aus dem ein starkwandiges Barometerstandrohr herausragte. Ein Stahlpiëzometer wurde so eingeschlossen, daß dessen eingekittete Glaskapillare in das Barometerrohr hineinreichte und von außen beobachtet wurde (Fig. 1). Diese Anordnung hielt einen Druck von 200 Atm. nur vorübergehend aus. Das Glasrohr zersprang entweder während des Versuchs gelegentlich erst nach Stunden oder auch ohne erkennbaren Anlaß nach der Belastung. Ersterer Fall bedeutete zugleich den Verlust der Piëzometerkapillare mitsamt der mühevollen Arbeit des Eichens.

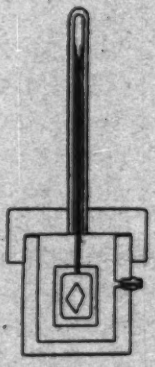


Fig. 1.

Eine zweite Lösung wurde versucht, die Fig. 2 veranschaulicht. Die Meßkapillare selbst trat hierbei aus dem Deckelstück des Druckgefäßes ins Freie und mündete nach einer Umbiegung um 180° wieder im Drucktopf. Damit war

ein brauchbares Modell gewonnen, mit dem Messungen gelangen.

Schwere Mißstände ergaben sich zu Anfang aus dem Gebrauch von Rizinusöl als Druckflüssigkeit. Die Kapillare wurde verschmiert und litt bei der Reinigung mit Lauge. Eine bedeutende Verbesserung wurde in der Verwendung einer Lösung von Gummi arabicum in Glyzerin erkannt. Die Viskosität dieser Flüssigkeit konnte beliebig gesteigert werden. Dabei war die Reinigung verschmierter Teile mit Wasser leicht auszuführen.

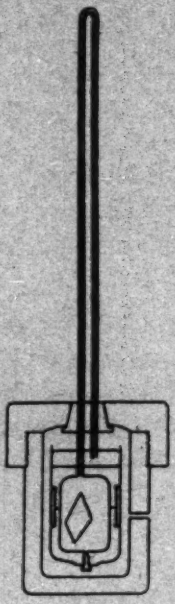


Fig. 2.

Nicht zufriedenstellend blieb das langsame Fortschreiten der Messungen. Um diese zu beschleunigen, wurde folgender Ausweg gewählt. Ein Glasrohr von einigen Zentimetern innerem Durchmesser gibt zwar bei Innendruck nach, nicht so bei Außendruck. Ein am Ende rundgeschmolzenes Glasrohr in einen Drucktopf versenken und den Beobachter gleichsam hineinsetzen, war der Konstruktionsgedanke, der für die endgültigen Messungen verwendet wurde. (Fig. 4.)

Die Konstruktion und Erprobung der Apparatur (Fuchs) war 1914 im wesentlichen beendet. Der Krieg unterbrach die Arbeit bis Herbst 1919. Die Entwicklung der Kittungs- und Füllungsmethode der Piëzometer, das Aufsuchen der günstigsten Meßbedingungen und zahlreiche technische Kleinigkeiten verzögerten den Anfang der eigentlichen Messungen bis nach Ostern 1920. Bis zum Dezember 1920 wurde das in Aussicht genommene Material verarbeitet.

Als Bezugsflüssigkeit wurde wie bei Richards Quecksilber verwendet, die einzige Flüssigkeit, deren Kompressibilität von derselben Größenordnung wie die der festen Körper ist. Folgende Formel stellt den Meßvorgang dar:

$$\varkappa = \varkappa_{Hg} + \frac{\Delta s - \Delta s_0}{v} \cdot \frac{q}{p}.$$

Es bedeuten:

$\varkappa$ = Kompressibilität des Kristalls,
$\varkappa_{Hg}$ = Kompressibilität des Quecksilbers,
q = Querschnitt der Piëzometerkapillare,
p = Druckdifferenz in $10^6 \frac{dyn}{cm^2}$ (Megabar = 0,987 Atm.),
Δs_0 = Verschiebung des Quecksilberniveaus in der Kapillare bei Füllung des Piëzometers mit Quecksilber allein,
Δs = dasselbe bei Füllung mit Kristall und Quecksilber,
v = Volumen des Kristalls, gefunden als Differenz des Piëzometervolumens (v_P) und des Volumens des den Kristall umhüllenden Quecksilbers (v_{Hg}).

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Volumen eines Hohlkörpers unter allseitigem Druck sich verhält wie ein Massivkörper aus dem Material der Wände (Colladon und Sturm), setzt sich bei Druckerhöhung 1 die als Verschiebung des Quecksilberniveaus in der Kapillare zu beobachtende Volumänderung folgendermaßen zusammen:

$$\Delta s \cdot q = v \cdot \varkappa + v_{Hg} \cdot \varkappa_{Hg} - v_P \cdot \varkappa_P .$$

Die im folgenden angegebenen Kompressibilitäten sind abhängig von der Kenntnis der Kompressibilität des Quecksilbers. Aus Tabellen irgendeinen Wert dafür zu entnehmen, verbot sich. Landolt-Börnstein (1912) gibt folgende Musterkarte (umgerechnet in C.G.S.)

Amagat	3,98	Aimé	3,96	Buchanan	3,92
de Metz	3,80	Richards	3,7	Bridgman	3,6

Hier wurde so verfahren: Von Aluminium, Kupfer, Eisen und Stahl wurde mit möglichster Genauigkeit die scheinbare Kompressibilität $\Delta\varkappa = \varkappa_{Hg} - \varkappa$ bestimmt. Diese Werte vermehrt um die Kompressibilität der Metalle, müssen als Mittelwert die Kompressibilität des Quecksilbers ergeben. Die neusten Absolutbestimmungen an den genannten Metallen stammen von Richards[1]) und von Grüneisen.[2]) Ihre Ergebnisse, die aus der am Ende angefügten Tabelle entnommenen Relativzahlen

1) Th. W. Richards, a. a. O.
2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 25. S. 825 ff. 1908.

Δx, sowie die daraus berechneten Quecksilberzahlen gibt nachstehende Tabelle wieder.

	$\Delta x \cdot 10^{12}$	Wahrsch. Fehler	$x \cdot 10^{12}$ Richards	x_{Hg}	$x \cdot 10^{12}$ Grüneisen	x_{Hg}
Al	2,500	± 0,006	1,30	3,80	1,36	3,86
Cu	3,101	± 0,004	0,54	3,64	0,74	3,84
Fe	3,252	± 0,004	0,40	3,65	0,62	3,87
Stahl . . .	3,252	± 0,004	0,40	3,65	0,62	3,87

Einen guten Mittelwert liefern diese Δx nur in Vereinigung mit den Zahlen Grüneisens, dessen Messungen auch den Eindruck größerer Zuverlässigkeit geben.

$$x_{Hg} = 3{,}860 \cdot 10^{-12} \frac{cm^2}{dyn} \pm 0{,}004.$$

Eine Bemerkung sei noch gestattet über die bei Messungen der Kompressibilität verlangte Genauigkeit der Beobachtung. Die Kompressibilität von Kristallen liegt im Mittel bei $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm²/kg. Durchschnittlich wurden 2 cm³ Substanz benutzt und über ein Druckintervall von 150 kg/cm² beobachtet. Demnach traten Gesamtänderungen des Volumens von etwa 0,5 mm³ auf. Diese auf 1 Proz. genau festzulegen, mußten Änderungen um $5 \cdot 10^{-3}$ mm³ gemessen werden.

Bei 0,1 mm² Querschnitt der Meßkapillare kommt der letztgenannte Betrag einer Verschiebung um $^1/_{20}$ mm gleich, die noch abgelesen wurde.

In der Kleinheit der Volumänderungen, sowie in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. S. 291 u. 300) liegen die Hauptschwierigkeiten der Kompressibilitätsmessungen.

Die technische Ausführung.

1. Die *Piëzometer* (Fig. 3) mußten zur Aufnahme der Meßstoffe weite Öffnung besitzen. Daraus folgte die Form eines unten offenen Glasrohres mit angeschmolzener Kapillare. Zur Abgrenzung eines möglichst gleichbleibenden Volumens wurde das untere Ende der 3 mm starken Rohrwandung sorgfältig plan geschliffen und poliert. Eine dazu passende Bodenplatte B aus Spiegelglas ergab rings Annäherung auf etwa 0,14 μ. Zum Zwecke der Füllung mit Quecksilber war die Bodenplatte durchbohrt. Ein Spiegelglasplättchen V diente zum Abschluß der

Bohrung. Die Verbindung von Piëzometer und Bodenplatte und die Aufbringung des Verschlußplättchens *V* fand nach Erwärmung und Bestreichung mit Klebwachs statt. Diese Kittung bewährte sich, wenn darauf gesehen wurde, daß nur Wasser und Glyzerin mit den Kristallen in Berührung kamen. Sirup, der zeitweise als Glyzerinersatz versucht wurde, ergab sehr bald Mißerfolge durch Herabsetzung der Kapillaritätskonstante des Wassers, so daß Flüssigkeit zwischen Glasfläche und Kitt eindrang und die Kittung aufhob. Es wurde natürlich darauf geachtet mit möglichst kleinen und gleichen Mengen Kitts auszukommen. Die so in den Meßraum der Piëzometer mit eingeschlossene Menge Wachs wirkte nicht als einseitige Fehlerquelle auf die Resultate, da bei den grundlegenden Messungen mit Quecksilberfüllung eine im Mittel gleiche Menge wie später eingeschlossen war. Lediglich in der Streuung der Werte konnte die wechselnde Kittmenge sich äußern.

Fig. 3.

Die Wiederherstellung gleicher Volumina war mit den beschriebenen Piëzometern auf etwa 0,5 mm³ erreicht. Zur Volumbestimmung wurden die Piëzometer in später darzulegender Weise im Vakuum mit Quecksilber gefüllt und im Eisbad eingestellt, daß bei 0° das Quecksilberniveau am oberen Kapillarenende stand. Nach dem Druckversuch wurde die Füllung gewogen.

Der Kapillarenquerschnitt wurde durch Auswägung von Quecksilberfäden gemessener Länge festgelegt. Die Kalibrierung der einzelnen Kapillaren ergab über die ganze Länge Korrekturen der abgelesenen Skalenwerte von höchstens $^1/_{10}$ mm. Da die Meßgenauigkeit beim Kalibrieren und bei den Druckversuchen etwa denselben Betrag hatte, wurde auf die Anbringung dieser Korrektur verzichtet.

Beim Druckversuch wurde der Stand des Quecksilberniveaus auf Milchglasskalen *S* abgelesen. Sie waren mittels Draht und Gummistückchen an den Kapillaren befestigt. Die Teilung der Skalen in Halbmillimeterstriche wurde auf der Teilmaschine des Physikalischen Instituts Kiel ausgeführt.

Sämtliche Druckversuche erstreckten sich auf ein Intervall von $148{,}6 \cdot 10^6$ dyn/cm². Die dabei eintretende Verschiebung

des Quecksilberfadens in den Kapillaren bei reiner Quecksilberfüllung ist samt den übrigen Grunddaten der einzelnen Piëzometer unter Beifügung der wahrscheinlichen Fehler in folgender Tabelle angeführt:

Piëzometer Nr.	v_0 cm³	q_0 mm³	Δs_0 mm
1	±1 13,0400	±22 0,063506	±4 46,12
2	±3 13,8215	±22 0,063506	±2 48,41
3	±8 13,6472	±9 0,053086	±2 57,61
4	±2 13,2696	±6 0,11625	±4 25,61
5	±9 11,6170	±3 0,05383	±6 48,54
6	±1 13,6804	±8 0,11777	±3 26,21
7	±2 12,9660	±4 0,05446	±2 53,29
8	±1 12,5012	±9 0,05359	±3 52,20
9	±4 13,5684	±2 0,06193	±2 48,69
10	±6 13,1892	±6 0,11684	±2 25,22

Die Druckflüssigkeit wurde den Kapillaren ferngehalten durch Glasröhren L, die eine ausreichende Luftmenge einschlossen. Wie die Figur zeigt, wurden sie durch Gummistutzen beim Versuch angeschlossen.

2. Der *Drucktopf* (Fig. 4). Zum Zwecke der Messung nahm ein Drucktopf aus Flußeisen die Piëzometer auf. Die Konstruktion ist aus der Figur ersichtlich. Die Wandstärke von 2 cm und die Verschraubung in grobem Gewinde hätten auch für wesentlich höhere Drucke als die angewandten 200 kg/cm² Sicherheit geboten.

Ein wesentlicher Teil des Topfes war das von oben hineinragende *Beobachtungsrohr* aus Glas. Bei 5 cm äußerem Durchmesser besaß es eine Wandstärke von 1 cm. Mit dem Kopfstück des Topfes war es mittels Pizeinkitts verbunden. Die Übertragung des Druckes vom Rohrende auf das Kopfstück wurde durch einen Bleiring vermittelt. Trotz einer Belastung der Endfläche des Glases mit etwa 400 kg/cm² ergab sich während der langen Versuchsreihe nie eine Beanstandung.

Die Kapillaren der Piëzometer standen im Kreis um das Beobachtungsrohr. Eine von oben in dasselbe eingeführte endoskopartige Beobachtungsvorrichtung ermöglichte mühelose Ablesung des Quecksilberstandes auf Zwanzigstel Millimeter.

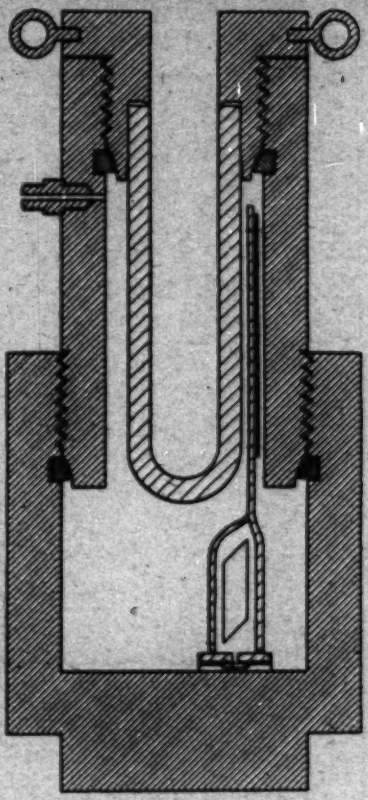


Fig. 4.

Besonderes Augenmerk war auf die Dichtung des Drucktopfes verwendet. Die Notwendigkeit lange Zeit gleichmäßigen Druck zu erhalten und die Verwendung von Wasser als Druckflüssigkeit, führten zu einer Konstruktion, die Fig. 5 im Schnitt zeigt. *III* war ein aus Mannlochband zurechtgeschnittener Ring. Darüber lag lose ein Weichgummiring. Bei der Einschraubung von *I* in *II* wurde dieser leicht gegen die Ritze zwischen *I* und *II* angepreßt. Druckgeben verstärkte die Anschmiegung an die Fuge. So wurde völliges Dichthalten erzielt. 12 Stunden lang konnte in einem Falle ein Flüssigkeitsdruck von 50 Atm. gehalten werden, ohne daß ein mit angeschlossenes Manometer auch nur um Bruchteile einer Atmosphäre zurückgegangen wäre.

Fig. 5.

3. *Druckerzeugung und Messung* (Fig. 6). Der Hohlraum eines mittels Kupferkapillare an den Drucktopf angeschlossenen Zylinders konnte durch Vorschrauben eines Kolbens verkleinert werden. Die dabei verdrängte Flüssigkeitsmenge bewirkte die Drucksteigerung. Ein zwischengeschaltetes Sperrventil ermöglichte das Druckwerk zwecks Nachfüllung von Druckflüssigkeit zu entlasten, während der Drucktopf unter Druck blieb. Die Menge der durch den Kolben verdrängbaren

Druckflüssigkeit war so bemessen, daß es gelang, mit *einer* Füllung eine Drucksteigerung von 50 auf 200 kg/cm² durchzuführen und alle durch undichte Stellen eintretenden Verluste während eines 6- bis 9stündigen Versuchs zu decken.

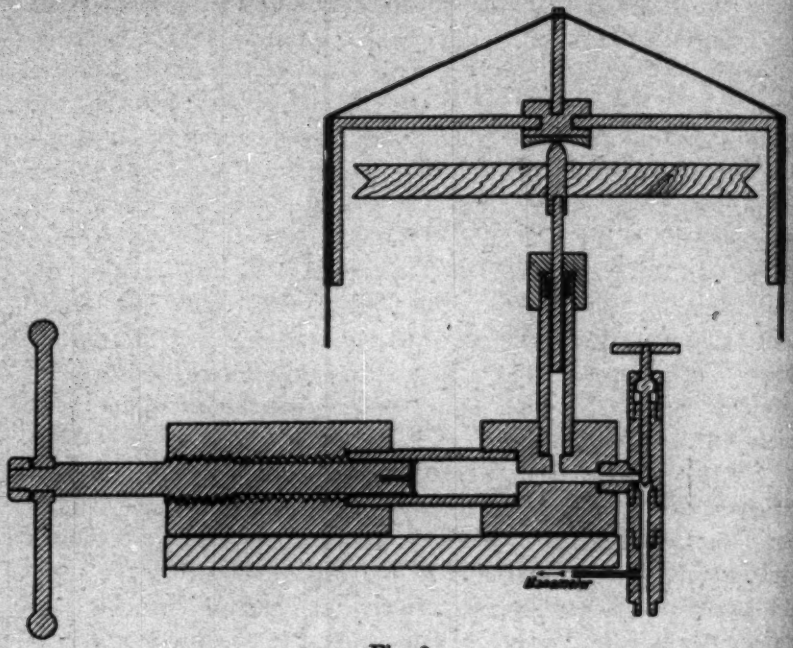


Fig. 6.

Die Erhaltung konstanten Drucks und seine Messung erfolgte mittels einer Druckwage. Ein Kolben aus englischem Silberstahl tauchte durch eine Stopfbüchse mit Lederpackung in einen mit dem Druckwerk verbundenen senkrecht stehenden Zylinder. Eine 1 cm dicke Überwurfmutter gab dem Kolben Führung. Dieser wurde, wie aus der Figur ersichtlich, durch angehängte Gewichte belastet. Zur Überwindung der einem Druckausgleich hinderlichen Reibung in der Packung wurde der Kolben mittels Schnurscheibe zwei Minuten lang vor jeder Messung in Drehung versetzt. Selbst bei einer Gewichtslast von 40 kg (= 200 kg/cm² Innendruck) ging diese Drehung spielend leicht.

Um ein Maß für die Ausgleichsgenauigkeit der Kolbeneinstellung zu erhalten, wurden Messungen mit steigendem und

fallendem Druck, d. h. mit sinkendem bzw. hochgehendem Kolben gemacht. Dabei ergab sich bei Versuch 17 unter 200 kg/cm² ein Höchstunterschied von 0,8 kg/cm². Die beiden anderen Piëzometer dieses Versuchs zeigten 0,6 bzw. 0,5 kg/cm². Der letzte Wert hat die größte Wahrscheinlichkeit, da ein Haften des Quecksilberfadens in den engen Kapillaren eine größere Differenz vortäuschen mußte. Zur Vermeidung dieses Fehlers wurden alle Messungen so ausgeführt, daß zwei Minuten vor jeder Ablesung durch Auflegen der Hand auf das Gestänge über dem Meßkolben der Druck nach Angabe eines eingeschalteten Röhrenmanometers um 2—3 Atm. über das durch die Gewichtslast bestimmte Maß hinaus gesteigert wurde. Dann wurde der rotierende Kolben freigegeben. Er hob sich bis zu einer bestimmten, stets eingehaltenen Marke und der Druck sank, sich dem gewünschten Maß nähernd. Wie genau durch dieses Verfahren konstante Einstellung des Quecksilberniveaus erreicht wurde, ist aus dem beigegebenen Beispiel des Versuchs 56a ersichtlich.

Wie schon erwähnt, war ein Röhrenmanometer mit Skalenstrichen von 5 zu 5 Atm. eingebaut. Ein Eichversuch mittels der Druckwage ergab zwischen 80 und 200 Atm. gute Übereinstimmung beider Instrumente (maximale Abweichung 1 Atm.). Im Laufe der Versuche zeigte sich der Nachteil der Verwendung eines Röhrenmanometers deutlich. Die abgelesenen Druckdifferenzen schwankten um 0,75 Proz. Dazu kamen fortwährende Nullpunktsänderungen, die den Betrag von 5 Atm. überstiegen. Deshalb wurde auf die Verwertung der Manometerablesungen verzichtet und dieses ausschließlich als Variometer verwendet, wozu es freilich unentbehrlich war.

Der Druckkolben war auf $^1/_{100}$ mm kalibrisch. Trotzdem wurde stets ein Bereich von etwa $^1/_2$ cm Länge als wirksamer Teil der Druckerzeugung eingestellt. Der Durchmesser wurde während der Versuchsmonate wiederholt mit 2 Mikrometern geprüft. Der bei der Berechnung eingeführte Wert wurde als Mittel aus den Messungen vom 25. X. 1920 (Mitte der Beobachtungszeit) und vom 9. XII. (Schluß der Messungen) errechnet.

Folgende Tabelle gibt darüber Aufschluß. Die Differenz der beiden Mittelwerte rührt offenbar von der Einführung eines dritten Mikrometers (III) her, dessen Werte aber bei der Mittel-

bildung nur halbes Gewicht erhielten, da die Mikrometerschraube ziemlich Spiel hatte.

Mikrometer	25. X. 1920	d = (mm)	9. XII.	d = (mm)
I	aus 9 Messungen	4,9816	aus 10 Messungen	4,9796
II	„ 9 „	4,9788	„ 10 „	4,9799
(III) $^1/_2$			„ 10 „	4,9690
Mittel		4,9802		4,9776

Wirksamer Durchmesser 4,9789 mm
„ Querschnitt 0,19470 cm²

Druckdifferenz

$m \cdot g \cdot 10^6$ dyn	mg/q	10^6 dyn/cm²
40,202	206,5	
11,268	57,9	
	148,6	

Als Druckflüssigkeit diente Glyzerin im Druckwerk, Wasser im Drucktopf. Das dickflüssige Glyzerin erlaubte die Stopfbüchse lose zu lassen, wodurch leichte Kolbenbewegung erzielt wurde. Außerdem gab es keinen Anlaß zu Rostbildung.

4. *Temperaturkonstanz* gab ein Eisbad. Der Drucktopf hing an zwei im Kopfstück verschraubten Ösen in einem Trog von der Größe 35 · 35 · 50 cm. Dieser war bis zum Rand mit Eis und Schmelzwasser gefüllt und stand mit Holzwolle isoliert in einer Kiste. Das Schmelzwasser wurde am Boden des Troges durch eine Umlaufpumpe abgesaugt und über den Drucktopf gegossen. Die Pumpe förderte in der Sekunde bei 10 Umdrehungen etwa 1 l. Die Wassermenge betrug durchschnittlich 30 l, so daß in jeder Minute zweimal durchgeführt wurde. Während der Versuchsdauer von 6 Stunden stieg die Temperatur im Mittel um 0,008°. Der daraus entspringende Fehler wurde durch symmetrische Beobachtung eliminiert.

Der Meßvorgang.

Nachdem für alle Piëzometer die Verschiebung Δs_0 bei Quecksilberfüllung mehrfach festgelegt war, begannen die eigentlichen Messungen. 8 Piëzometer kamen zur Verwendung. Je 4 wurden in täglichem Wechsel dem Druckversuch unterzogen und 4 zum Versuch am nachfolgenden Tag vorbereitet. Öfters gelang es auch 2 Versuche an einem Tage durchzuführen. Da ein Versuch einschließlich der Zeit des Piëzometerwechsels

7 Stunden in Anspruch nahm, konnte diese letztgenannte Arbeitsweise nicht dauernd aufrecht gehalten werden.

Die Versuchsvorbereitung begann mit einer Reinigung der Piëzometer. Die Kapillaren wurden mit Wasser und Alkohol vielfach gespült und getrocknet. Dann folgte die Einbringung des Versuchsmaterials und die Kittung, wie oben beschrieben wurde. Die Quecksilberfüllung wurde nach Fig. 7 im Vakuum durchgeführt. Das Piëzometer wurde durch Schlauchverbindung an eine Apparatur angeschlossen, die in kurzer Zeit mittels Ölpumpe auf etwa $^1/_{10}$ mm Quecksilbersäule evakuiert wurde. Durch Heben des Gefäßes *G* stieg das Quecksilber im Piëzometer hoch. Abklemmen der Schlauchverbindungen durch Quetschhähne sperrte das gefüllte Piëzometer von der übrigen Apparatur ab. In diese wurde Luft eingelassen, um das in den Glasröhren stehende Quecksilber ins Gefäß *G* zurückfließen zu lassen. Nach Lösung der Verbindung zur Luftpumpe wurde das Glasrohr *R* samt dem Piëzometer gekippt, der Tubus *T* von der Bodenplatte abgehoben und das heiße mit einer dünnen Schicht Klebwachs bestrichene Verschlußplättchen aufgedrückt. Das Piëzometer konnte jetzt abgenommen werden. Die Verschiebung des Quecksilberfadens in der Kapillare beim Kippen und Wiederaufrichten diente als Maß für die Menge der etwa eingeschlossenen Luft. Sie blieb stets unter 1 mm³ bei 13 cm³ Gesamtvolumen und konnte unberücksichtigt bleiben, da 50 kg/cm² als Ausgangsdruck bei den Messungen gewählt wurde.

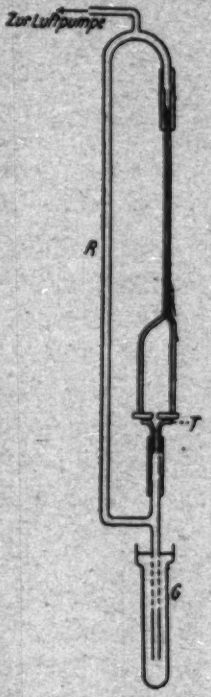


Fig. 7.

Der Füllvorgang erfolgte bei Zimmertemperatur. Daher mußten die Piëzometer vor dem Einsetzen in den Drucktopf auf 0° abgekühlt und dabei Quecksilber bis zum oberen Ende der Kapillaren zugefüllt werden.

Das Auswechseln der vier gemessenen Piëzometer gegen die neugefüllten gelang durchschnittlich in 10 Minuten. Die Erwärmung der Drucktopffüllung trat in dieser kurzen Zeit der Trennung vom Eisbad nicht störend in Erscheinung.

Am folgenden Morgen wurde die Eisfüllung ergänzt, die Pumpe in Gang gebracht und der Inhalt des Drucktopfes sofort auf 200 Atm. komprimiert. Letztere Methode erwies sich als zweckmäßig, da manche Kristalle kapillare Hohlräume hatten, die so zu Beginn des Versuchs mit Quecksilber ausgefüllt wurden. Nach einer halben Stunde etwa wurde der Druck auf 50 Atm. erniedrigt und konstante Einstellung der Piëzometer abgewartet. Nach 2 Stunden war dieser Zustand durch Ablesungen bestätigt, dann erfolgte Drucksteigerung auf 200 Atm. während zweier Stunden und Messung.

Die dritte Ablesung galt 2 Stunden nach Rückkehr zum Druck 50. Die Endeinstellung überstieg gewöhnlich die Stellung bei der ersten Messung um 0,2—0,3 mm entsprechend der gestiegenen Gesamttemperatur. War ein Piëzometer undicht oder das Versuchsmaterial porös, so blieb sie dagegen zurück. Falls nur wenige Bruchmillimeter als negative Differenz auftraten und insbesondere die letzten Beobachtungen konstante Einstellung zeigten, so wurde als Maßzahl für Δs die Differenz der letzten Messung bei 200 Atm. und der darauffolgenden Einstellung bei 50 Atm. gewählt.

Die anschließende Wägung der Quecksilberfüllung im Vergleich zum bekannten Piëzometervolumen ergab das Volumen des gemessenen Stoffs.

Als Beispiel einer Messung führe ich die Zahlen des Versuchs 56a vom 18. X. 1920 an. (Vgl. nachfolgende Tabelle.)

Die *Versuchsmaterialien* waren zum größten Teil vom Mineral. Institut Kiel zur Verfügung gestellt worden, ein anderer Teil stammte von den Mineral. Instituten Göttingen und Münster, sowie aus der Sammlung des Physikal. Instituts Kiel.[1]) Schon bei der Auswahl der geeigneten Stücke war auf bestes Material Bedacht genommen worden. Soweit es erforderlich war, wurden aus Stufen Teile ausgeschlagen und Spaltstücke hergestellt. Die Stoffe wurden einer Wägung auf Zehntelmilligramm unterzogen und mit Ausnahme von fehlerfreien durchsichtigen Kristallen im Vakuum in flüssiges Paraffin eingeführt. Bei dem folgenden Einströmen von Luft füllte das Paraffin feine Ritze, die

1) MgO hatte Geheimrat Rinne, Leipzig, in acht großen Kristallen zur Verfügung gestellt, gezüchtet von Dr. H. Precht, Hannover.

Füllung am 17. X. 1920.

*P*2: Witherit 17a *P*7: Natronsalpeter 11

*P*3: Aragonit 14 *P*9: Flußspat 10b (Füllung 16. X.)

Zeit	Druck	*P*2	*P*3	*P*7	*P*9	
10^{50}						Pumpe ein. Piëzometer am Vorabend eingesetzt
11^{55}	200					
12^{07}		60,50	44,00	41,00	86,60	
09	50					
20		95,35	81,80	92,50	118,25	
1^{00}		94,85	10	91,80	117,75	
30		85	10	80	75	
35	200					
2^{28}		29,10	42,10	38,70	85,20	
3^{08}		10	10	65	20	
25		10	10	70	20	
28	50					
4^{02}		94,90	81,20	91,90	117,80	
50		95	35	92,00	90	
5^{36}		95	35	00	90	
Δs		35,80	39,13	53,20	32,63	
Δs_0		48,41	57,61	53,29	48,69	
$\Delta - \Delta s_0$		−12,61	−18,48	−0,09	−16,06	
v_{Hg}		10,5075	10,7793	11,5534	10,9311	
v_0		13,8215	13,6472	12,9660	13,5684	
$v_{Kristall}$		3,3140	2,8679	1,4126	2,6373	
$\frac{\Delta s - \Delta s_0}{v_K} \cdot \frac{1}{148,6}$		−1,630	−2,30	−0,023	−2,54	

somit als Quecksilberfallen ausgeschaltet waren. Das äußerlich anhaftende Paraffin wurde noch heiß mit Seidenpapier abgetrocknet. Eine zweite Wägung stellte die Menge des aufgenommenen Paraffins fest, dessen spez. Gewicht und Kompressibilität bei Versuch 113 ermittelt wurde. Die hohe Kompressibilität des Paraffins führte zum Teil zu recht beträchtlichen Korrektionen der Endresultate. Sie wurden nach folgender Formel ermittelt:

$$\varkappa_g \cdot v_g = \varkappa \cdot v + \varkappa_p \cdot v_p,$$

$$\varkappa = \varkappa_g \cdot \frac{v_g}{v} - \varkappa_p \frac{v_p}{v}.$$

Es bedeuten

v_p = Volumen des Paraffins,
v_g = Volumen von Kristall + Paraffin,
v = Volumen des Kristalls,
$\varkappa_{p,g}$ = die entsprechenden Kompressibilitäten.

Daneben ergab sich eine genaue Bestimmung des spez. Gewichts der gemessenen Körper.

Ergebnis.

In 113 Druckversuchen wurden 315 Zahlenwerte erhalten neben 101 Fehlresultaten (meist durch Auslaufen der Quecksilberfüllung verursacht). 57 Zahlen bezogen sich auf die Festlegung der Piezometerkonstanten. Die bleibenden 258 Werte wurden zu 80 Mittelwerten zusammengefaßt.

Für die Verteilung der Gewichte zur Bildung der Mittelwerte aus den Einzelbeobachtungen galt folgender Grundsatz: Die kleinsten gefundenen Werte der Kompressibilität haben die größte Wahrscheinlichkeit. Alle denkbaren Fehler, abgesehen von der normalen Streuung, vergrößern die Verschiebung des Quecksilberfadens in den Kapillaren. Dahin gehören: etwa beschleunigter Temperaturanstieg gegen Ende des Versuchs, eingeschlossene, größere Mengen von Kittwachs und Luft, Hängenbleiben von Quecksilbertröpfchen an den Wänden der Kapillaren.

Die Kompressibilitäten sind durchweg in $10^6 \cdot \mathrm{cm^2}$/Megabar ausgedrückt. 1 Megabar $= 10^6 \frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm^2}} = 1{,}019_4 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{cm^2}} = 0{,}987$ Atm.

Die letzten in der Tabelle angegebenen Dezimalstellen der $\varkappa$-Zahlen dürften um 2—3 Einheiten unsicher sein.

Sollte sich die Kompressibilität des Quecksilbers mit $3{,}86 \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{dyn}}$ als falsch erweisen, so wäre der Betrag ihres Fehlers zu den angegebenen Werten $\varkappa$ der Stoffe additiv hinzuzufügen.

$\varkappa$ in $10^{12}\,\frac{cm^2}{dyn}$ $\varkappa$ bezogen auf $\varkappa_{Hg} = 3{,}86$

Nr.	Material	Formel	Herkunft	mg Paraffin bz. Lack	Gewicht	Volum. ohne Paraffin	Spez. Gew.	$\varkappa_{Hg} - \varkappa_g$	Mittel	Mit Paraffinkorrektur	$\varkappa$
1	Eisen [1]) . . .	Fe	(Schmiedeeisen)		58,9428	7,5044	7,854$_4$	3,23 3,25 3,28 (3,21)* 3,26			
								3,26 3,24 3,26	3,252	3,25	0,61
1a	Eisen ohne Lack								3,255		
	Eisen, lack.			11,8	58,7754	7,4806		3,234	3,234		
2	Stahl	Fe	Silberstahl		47,5085	6,0866	7,850$_4$	3,24 3,26 3,27 3,26 3,25 3,23	3,252	3,25	0,61
3	Kupfer [2]) . .	Cu		8,0	67,8171	7,6170	8,903$_4$	3,11 3,06 3,08 3,09 3,08 3,10 3,09	3,087	3,10	0,76
4	Aluminium [3])	Al		3,5	14,6613	5,4140	2,708$_0$	2,47 2,50 2,52 2,50 2,48	2,494	2,50	1,36
5	Messing [4]) .			6,2	43,5830	5,1859	8,404	2,94	2,94	2,96	0,90
6	Antimon . .	Sb	Merck, Darmstadt	43,5	24,0496	3,6081	6,665$_4$	(0,81)* (0,83)* 0,88	0,84	1,25	2,61
7	Schwefel .	S	Sizilien		5,1670	2,495	2,070$_0$	+8,66 +8,78	+8,70		12,56
8a	Steinsalz .	NaCl	Staßfurt, Leopoldshall		9,1652	7,2275	2,168$_0$	+0,30 +(0,26)* +(0,26)* +0,28	+0,28		4,14
8b	„ .	„	?	2,6	12,5822	5,8008	2,169$_1$	+0,27 +0,31 +0,28 +0,28	+0,295	+0,28	4,14
8c	„ .	„	?	5,6	11,656	5,3715	2,170$_0$	+0,30 +0,30 +0,29	+0,297	+0,26	4,12
9	Sylvin . . .	KCl	Kalusz, Galizien		7,0732	3,5012	2,020$_2$	+1,77 +1,74 +1,75 +1,76	+1,755		5,62
10a	Flußspat . .	CaF_2	Striegau	0,8	6,6284	2,0839	3,180$_8$	2,61 2,66 (2,58)*	2,62	2,64	1,22
10b	„ . .	„	Cumberland	2,4	8,8827	2,6354	3,180$_3$	(2,55)* (2,54)* 2,60 (2,54)*	2,57	2,60	1,26

*) Die Zahlen zwischen runden Klammern wurden mit halbem Gewicht bei der Mittelbildung verwendet.

Nr.	Material	Formel	Herkunft	mg Paraffin bz. Lack	Gewicht	Volum. ohne Paraffin	Spez. Gew.	$\varkappa_{Hg} - \varkappa_g$	Mittel	Mit Paraffinkorrektur	$\varkappa$
11	Na-Salpeter	$NaNO_3$	künstl.	1,0	7,0322	3,1027	2,2665	0,024 0,028 (0,012)	0,021	0,033	3,83
12	Silbernitrat	$AgNO_3$	„		15,5582	3,5966	4,326	0,19	0,19		3,67
13a	Kalkspat	$CaCO_3$	Island	0,35	9,8774	3,6420	2,7121	(2,48) 2,54 2,54 2,53 (2,49)	2,52	2,53	1,33
13b	„	„	Harz	7,7	7,8807	2,9115	$2,706_7$	(2,34) 2,43 2,43 (2,37)	2,41	2,51	1,35
14	Aragonit	$CaCO_3$	Bilien, Böhmen	2,0	8,4120	2,8685	$2,932_8$	(2,26) 2,32 2,30 (2,29) 2,30	2,30	2,33	1,53
15	Dolomit	$CaCO_3.MgCO_3$	Binnental		5,4409	1,8935	$2,873_5$	(2,60) 2,67 2,68 (2,61)	2,65		1,21
16	Strontianit	$SrCO_3$	Hamm, Westfalen	10,6	13,0983	3,5190	$3,722_3$	1,98 2,04 2,02	2,01	2,12	1,74
17a	Witherit	$BaCO_3$	Fallowsfield	14	14,1769	3,2984	$4,298_1$	1,68 1,70	1,70	1,84	2,02
17b	„ [3])	„	„	?	18,5134	4,3281		1,69 1,69 1,70 1,77			
18	Cerussit	$PbCO_3$	Friedrichsegen b. Ems	19	10,6922	1,6308	$6,556_4$	1,58 1,57 (1,54)	1,57	1,96	1,90
19	Eisenspat	$FeCO_3$	Lintorf	19,1	17,2039	4,5611	$3,771_8$	2,71 2,73	2,72	2,87	0,99
20	Manganspat	$MnCO_3$	Oberneisen, Nassau	2,8	2,2048	0,602	3,663	2,40 2,54 (2,28)	2,4	2,58	1,3
21a	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Wiesloch, Baden		6,3435	2,746	$2,310_1$	(1,29) 1,37 1,32 1,35	1,34		2,52
21b	„		Friedrichroda, Thür.	33,5	11,6689	5,054	$2,308_8$	1,16 1,17 1,19	1,17	1,41	2,45
21c	„		Merke b. Sommerfeld	2,4	6,0372	2,6109	$2,312_3$	1,38 (1,24) 1,38	1,35	1,38	2,48
21d	„		Girgenti	50,3	8,2506	3,5747	$2,308_1$	0,87	0,87	1,33	2,53
22a	Anhydrit	$CaSO_4$	Aussee, Steiermark	19,4	9,3890	3,1862	$2,946_8$	(1,83) 1,89 1,91	1,89	2,10	1,76
22b	„		Leopoldshall	6,5	7,9062	2,6927	$2,936_9$	1,87	1,87	1,96	1,90
23a	Cölestin	$SrSO_4$	Rüdersdorf	3,9	13,0531	3,2924	$3,964_6$	2,25 2,28 (2,24) (2,22)	2,25	2,29	1,57
23b	„		Girgenti	6,5	7,3209	1,8448	$3,968_4$	2,09 2,12	2,11	2,24	1,62
23c	„		Ramsbeck b. Stadtbg.	7,0	10,7255	2,7063	$3,963_1$	2,16 2,12	2,14	2,28	1,63
24a	Schwerspat	$BaSO_4$	Dufton, Cumberland		15,5421	3,4738	$4,474_1$	2,11 2,12 2,12	2,117		1,74
24b	„	„	Felsöbanya, Ungarn	3,4	9,1426	2,0473	$4,465_7$	2,01 2,04 (1,91)	2,02	2,08	1,78
25	Anglesit [4])	$PbSO_4$	Leadhills, Schottland	?	15,7771	2,5091	6,288	(1,82) 1,88 1,88	1,87	(1,93)	(1,93)
26	Roteisenstein	Fe_2O_3	?		10,8714	2,2192	$4,898_3$	(2,74) (2,72) 2,78 2,79	2,78		1,08
27	Eisenglanz [5])	„	Elba	?	11,2608	2,1837	$5,156_3$	3,29 (3,25) (3,23)	3,265		0,59

Nr.	Material	Formel	Herkunft	mg Paraffin bs. Lack	Gewicht	Volum. ohne Paraffin	Spez. Gew.	$\varkappa_{Hg} - \varkappa_g$	Mittel	Mit Paraffinkorrektur	$\varkappa$
28a	Magnetit . .	$FeO \cdot Fe_2O_3$	Moriah Mine, New York	2,1	9,5889	1,8444	5,1718	3,27 3,28 3,31 (3,24)	3,28	3,32	0,54
28b	„ .	„	Pfitschtal	2,9	7,6434?	1.2930	(5,9114)?	3,21 (3,14) 3,24	3,21	3,29	0,57
29a	Ilmenit . .	$(FeTi)_2O_3$	Snarum	3,5	11,3124	2,2233	5,0881	3,24 3,24 3,32 3,20	3,25	3,31	0,55
29b	Titaneisen[6])		Iserwiese		8,0024	1,7035	4,6977!!	2,93 2,94 (2,86)	2,92		0,94!
30	Rutil	TiO_2	Neusohl, Ungarn	0,7	12,7832	3,0078	4,2500	3,27 3,28 3,26	3,27	3,28	0,58
31	Korund . .	Al_2O_3	synth.		5,8596	1,4721	3,980$_4$	3,53 (3,41) 3,48 (3,43)	3,48		0,38
32	Saphir . . .		Australien		4,8741	1,2187	3,999$_4$	3,42 3,46 3,41	3,43		0,43
33	„ . . .		künst.		7,0655	1,7733	3,984$_5$	3,45 3,44 3,40	3,43		0,43
34	Rotzinkerz	ZnO	?	8,1	24,2785	4,3523	5,578$_9$	3,00 3,04 3,01	3,02	3,09	0,77
35	Zinnstein .	SnO	Altenberg, Sachsen	1,2	13,0633	1,8780	6,956$_2$	3,36 (3,34) 3,40 (3,32)	3,36	3,38	0,48
36a	Bergkristall	SiO_2	Madagaskar		8,5052	3,2099	2,6497	1,19 1,22	1,21		2,65
36b	„		Striegau		8,4679	3,1963	2,6493	(1,17) 1,24 (1,17)	1,21		2,65
36c	„		?	7	10,5262	3,9742	2,648$_6$	1,12 1,13	1,13	1,19	2,67
36d	„		?	0,4	10,3381	3,9019	2,649$_5$	1,12 1,13	1,13	1,13	2,73
37	Quarzglas .		Heräus, Hanau		8,6918	3,9586	2,1957	1,17 1,16	1,17		2,69
38	Feueropal .	SiO_2 + aq.	Mexiko	1,75	4,4909	2,2484	1,997$_4$	+2,32 +(2,25)	+2,30	+2,27	6,13
39a	MgO	künstl.		29	5,4975	1,5816	3,476	2,52	2,52	3,16	0,70
39b	„			52,2	9,5894	2,7666	3,466	2,44 (2,34)	2,41	3,06	0,80
39c	„ [7]) . .			[38,0]	[m. Paraf.	2,0798]	kor. 2,089	2,58 2,60	2,59	3,22	0,64
40	Zirkon[8]) . .	SiO_2ZrO_2	Miask, Ural	?		[2,2618]		(2,92) 3,05 3,02	3,01		0,85
41	Adular . . .	$K_2Al_2Si_6O_{16}$	St. Gotthard	8,2	10,7842	4,2149	2,558$_6$	2,00 1,99	2,00	2,07	1,79
42	Orthoklas .	„	Riesengebirge	97	10,2786	4,0748	2,523	1,39 1,37	1,38	2,18	1,68
43	Beryll . . .	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Brasilien		10,2378	3,7873	2,703$_2$	3,26 3,27 3,33 3,28	3,29		0,57
44a	Turmalin .		New York		8,7229	2,7829	3,127$_7$	3,02 (3,01) 3,04 (2,98)	3,02		0,84
44b	„ .		?	0,8	8,6888	1,1779	3,126$_9$	3,00 3,04	3,02	3,05	0,81
45	Pyrit	FeS_2	Monthermé, Maastal	0,8	20,8083	4,1781	4,980$_3$	3,14 3,16 3,12	3,14	3,15	0,71
46	Markasit .	„	Osseg, Böhmen	3,9	9,4355	1,9460	4,848$_7$	2,95 3,01	2,98	3,05	0,81
47	Kupferkies	$CuFeS_2$	Neudorf, Harz	1,4	11,0708	2,6480	4,180$_6$	2,58 2,55 (2,52)	2,56	2,58	1,28

0,71

Nr.	Material	Formel	Herkunft	mg Paraffin bs. Lack	Gewicht	Volum. ohne Paraffin	Spez. Gew.	$\varkappa_{Hg} - \varkappa_g$	Mittel	Mit Paraffinkorrektur	$\varkappa$
48	Arsenkies .	FeAsS	Freiberg, Sachsen	1,3	15,1291	2,4882	$6{,}080_8$	2,86 2,88 (2,82)	2,86	2,88	0,98
49	Kobaltglanz	CoAsS	Tunaberg, Schweden	0,6	6,1231	0,9644	$6{,}349_1$	(3,01) (2,81) 3,10 3,17	3,06	3,08	0,8
50a	Zinkblende	ZnS	Santander, Spanien	0,5	7,4691	1,8260	$4{,}090_4$	(2,52) 2,58 (2,51)	2,56	2,57	1,29
50b	„	„	„ „	6,5	11,6851	2,8538	$4{,}094_6$	2,53 2,46	2,50	2,58	1,28
51	Wurtzit . .	ZnS	Pribram, Böhmen	12,0	23,0443	5,6693	$4{,}064_6$	2,45 2,43 2,43	2,44	2,52	1,34
52a	Bleiglanz .	PbS	Neudorf, Harz	1,9	22,7083	2,9936	$7{,}585_6$	1,91 1,86	1,89	1,91	1,95
52b	„ .	„	Freiberg	6,8	23,2991	3,1001	$7{,}515_6$	1,81 1,80	1,81	1,89	1,97
53	Argentit . .	Ag_2S	Joachimstal	7,7	14,6121	2,0259	$7{,}212_7$	(0,68) 0,72 0,75	0,72	0,86	3,00
54	Antimonglanz	Sb_2S_3	Redruth, Cornwall	12,5	5,6068	0,9830	$5{,}703_8$	1,96 1,94 1,92	1,94	2,37	1,49
55	Wismutglanz	Bi_2S_3	Nordmarken, Schwed.	4,5	8,6700	1,3028	$6{,}654_9$	(0,30) 0,50 0,44 (0,36)	0,42	0,55	3,31
56	Spiegelglas				13,2104	5,220	$2{,}530_4$	1,64	1,64		2,22
57	Paraffin . .				0,5585	0,5981	$0{,}925_4$	+29,50	+29,50		33,86

Anmerkungen:

1) Glühen bis zur hellen Rotglut änderte bei Eisen und Kupfer nicht die Kompressibilität.

2) Kupfer, Aluminium und Messing waren durch „Messinglack" vom Quecksilber isoliert. Der Anteil der Lackhaut an der Kompressibilität wurde an Eisen in zwei einander folgenden Versuchen 1a im selben Piëzometer ermittelt.

3) Paraffinmenge unbekannt, entsprechend Witherit 17a (vom gleichen Stück) berechnet.

4) Paraffinmenge unbekannt. Die Oberflächenrauheit entsprach etwa der bei Schwerspat 24b beobachteten, desgleichen die Luftabgabe beim Paraffinieren. Dementsprechend Korrektur wie bei 24b.

5) Paraffinmenge unbekannt, aber wahrscheinlich klein.

6) 16 Geröllstückchen, möglicherweise waren nicht alle aus $(FeTi)_2O_3$ (vgl. spez. Gew.).

7) Die vier besten Kristalle von a und b. Paraffingehalt aus der Beobachtung bei a und b in Rechnung gesetzt.

Vergleichung mit den Zahlenangaben anderer Beobachter.

Alle Werte auf $\frac{cm^2}{Megabar} \cdot 10^6$ gebracht.

	Regnault	Amagat	Röntgen-Schneider	Voigt	Richards	Grüneisen	Lussana	Fuchs
Aluminium . .	—	—	—	2,04	1,80	1,36	0,89	1,36
Eisen	—	—	—	—	0,40	0,62	—	0,61
Stahl	—	0,69	—	0,67	—	0,62	—	0,61
Kupfer	1,25	0,87	—	1,98	0,54	0,74	—	0,76
Messing	1,08	0,97	—	1,61	—	—	—	0,90
Antimon . . .	—	—	—	—	—	—	2,88	2,61
Baryt	—	—	—	1,90	—	—	—	1,75
Bergkristall .	—	—	—	2,625	—	—	—	2,67
Beryll	—	—	—	0,734	—	—	—	0,57
Flußspat . . .	—	—	—	1,18	—	—	—	1,24
Glas	1,69	2,22	—	—	—	—	—	2,22
Kalkspat . . .	—	—	—	1,485	—	—	—	1,34
Pyrit	—	—	—	1,12	—	—	—	0,71
Steinsalz . . .	—	—	4,25	4,12	4,11	—	—	4,13
Schwefel . . .	—	—		—	12,5	—	—	12,56
Sylvin	—	—	6,4	7,3	5,03	—	—	5,62
Turmalin . . .	—	—	—	0,111	—	—	—	0,83

Zusammenfassung.

Eine neue Apparatur zur Messung von Kompressibilitäten nach der Piëzometermethode wird beschrieben.

Die Kompressibilitäten (und Dichten) von 57 meist einfachen Mineralien und einigen Elementen wird mitgeteilt, davon 40 Neubestimmungen.

Wir danken an dieser Stelle den Herren Geheimrat E. Riecke † und Prof. R. Pohl, Göttingen, sowie Geheimrat Dieterici, Kiel für die Überlassung der Hilfsmittel ihrer Institute, Geheimrat Mügge, Göttingen, Prof. A. Johnsen, Kiel, Geheimrat Buß, Münster, Geheimrat Rinne, Leipzig, sowie Dr. Schnorr, Kiel, für ihre Unterstützung bei der Beschaffung des Versuchsmaterials.

(Eingegangen 4. März 1921.)

2. *Über die Wirkung des Planckschen Oszillators auf die spektrale Energieverteilung des Strahlungsfeldes*[1]*;*

von Erich Kretschmann.

Angesichts der außerordentlichen Erfolge des Bohrschen Atommodells in der Erklärung von Strahlungserscheinungen könnte die vorliegende Untersuchung des klassischen Modells eines elektromagnetischen Strahlers, der quasielastisch gebundenen Elementarladung, die hier kurz als Planckscher Oszillator bezeichnet ist, vielleicht nicht zeitgemäß erscheinen. Aber die Beschäftigung mit dem stetig emittierenden und absorbierenden Planckschen Oszillator wird dadurch gerechtfertigt, daß er immer noch das einzige bis in alle Einzelheiten widerspruchslos durchführbare und zudem ohne wesentliche Änderung seiner mathematischen Gesetze aufs mannigfaltigste abwandelbare Bild einer Quelle monochromatischer elektromagnetischer Strahlung gibt.

Dagegen läßt die Bohrsche Theorie die Einzelheiten des eigentlichen Ausstrahlungs- und Absorptionsvorgangs vollständig im Dunkeln und der glänzenden Bestätigung zahlreicher aus dem Bohrschen Atommodell abgeleiteter Gesetze steht die bisher unüberwundene Schwierigkeit gegenüber, die einzelnen Züge des Bildes zu einer in sich widerspruchslosen Einheit zusammenzufügen, eine Schwierigkeit, die nachgerade wohl als Unmöglichkeit gelten muß.

Wenn ferner bei der vorliegenden Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen einem Strahlungsfelde und einem Planckschen Oszillator das Plancksche Wirkungsquantum nicht eingeführt ist, so erklärt sich das einfach aus der Anschauung, daß das Wirkungsquantum h und die Energiequanten $h \cdot \nu$ nur bei den Wechselwirkungen zwischen Strahlern (Oszillatoren) und freien Elektronen oder Ionen auftreten. Und

1) Auszug aus der Königsberger Habilitationsschrift des Verf. (März 1920).

wie Planck[1]) gezeigt hat, läßt sich auch das Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung auf der Grundlage dieser Voraussetzung ableiten.

Nach der (ursprünglichen) Planckschen Theorie[2]) läßt ein Oszillator die spektrale Energieverteilung der ihn treffenden Strahlung vollkommen ungeändert. Die Begründung dieser Ansicht ist kurz folgende: Jedes beliebige den Oszillator erregende Wechselfeld läßt sich nach Fourier in eine Summe rein harmonischer Teilschwingungen zerlegen, deren Wirkungen auf den Oszillator sich einfach addieren, und in jedem rein harmonischen hinreichend langen Wellenzuge schwingt der Oszillator nach dem Abklingen der etwa vorhandenen Anfangsbewegung ebenfalls rein harmonisch in der Frequenz des Wellenzuges und strahlt dabei genau so viel Energie aus, wie die von dem Wellenzuge an ihm geleistete Arbeit beträgt.

Das so begründete Ergebnis wird aber zum mindesten zweifelhaft, wenn man von der mathematischen Zerlegung der Schwingungen nach Fourier zunächst absehend das tatsächliche Verhalten des Oszillators gegenüber einer kurzen Stoßwelle ins Auge faßt. Auf eine kurze Erschütterung des Oszillators durch die auftreffende Welle folgt stets eine langsam abklingende fast reine Sinusschwingung in der Eigenfrequenz des Oszillators. Im Strahlungsfelde entsteht so aus der ersten, erregenden Stoßwelle zunächst eine zweite von der Anfangserregung des Oszillators herrührende Stoßwelle, die sich mit jener in der gemeinsamen Fortpflanzungsrichtung überdeckt und ihr so die nötige Energie entzieht; dann folgt im Innern der zweiten Welle, die erste nur in einem Punkte berührend, eine monochromatische allmählich abklingende Strahlung von der Eigenfrequenz des Oszillators. Damit ist eine offenbare Bevorzugung dieser Frequenz vor allen andern entstanden. Zerlegt man aber die Stoßwelle in ihre über unendliche Zeit erstreckten Fourierschen Teilschwingungen und berechnet für jede einzeln die geleistete Arbeit und die Energie der von ihr hervorgerufnen Oszillatorstrahlung gleicher Frequenz, so sind beide wieder gleich. Doch der Fehler der Rechnung liegt jetzt auf der Hand. Die „Arbeit" einer Fourierschen Teil-

1) M. Planck, Berl. Ber. 2. S. 918—923. 1914.

2) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. I. Aufl. Leipzig 1906. S. 100ff. Im folgenden unter a. a. O. angeführt.

schwingung am Oszillator ist, soweit sie aus der Zeit nach (oder vor) dem Zusammentreffen der Stoßwelle mit dem Oszillator stammt, nur eine Rechengröße, der nach dem eben Gesagten keine tatsächliche Interferenz im Strahlungsfelde entspricht.

Die allgemeinere, im folgenden mittels einer neuen Form des Integrals der Oszillatorgleichung (vgl. Abschn. I) und einer vereinfachten Bestimmung des Begriffs der natürlichen Strahlung (Abschn. II) durchgeführte Untersuchung der aufgeworfenen Frage führte (in Abschn. III) zu dem (in Abschn. IV näher bestimmten) Ergebnis, daß in einem stationären natürlichen Strahlungsfelde jeder Oszillator die Strahlungsintensität seiner Eigenfrequenz auf Kosten der übrigen Strahlung verstärkt in einem Maße, das der Strahlungsintensität direkt und der Frequenz des Oszillators — schätzungsweise — umgekehrt proportional ist.

Die Beziehungen des Ergebnisses zu den Hauptsätzen der Thermodynamik und auch zu der von W. Nernst und Th. Wulf[1]) festgestellten Abweichung des Planckschen Energieverteilungsgesetzes von den Beobachtungstatsachen sind im Schlußabschnitte ganz kurz erörtert.

Inhalt:

I. Die Bewegung des Oszillators im Strahlungsfelde. S. 313—315.
II. Die Energiebilanz des Oszillators. S. 315—317.
III. Einstrahlungs- und Ausstrahlungsintensität der Eigenfrequenz des Oszillators. S. 317—326.
a) Oszillator und Stoßwelle. Tatsächliche und potentielle Interferenz. S. 319.
b) Der Oszillator in stationärer natürlicher Strahlung von beliebiger Form. S. 322.
IV. Die Wirkung des Oszillators auf das Strahlungsfeld. S. 326—329.
Schluß: Beziehungen des gewonnenen Ergebnisses. S. 330—334.
a) zum Planckschen Energieverteilungsgesetz. S. 330. b) zum Kirchhoffschen Gesetz. S. 332. c) zum zweiten Hauptsatze der Wärmelehre. S. 333.

1) W. Nernst u. Th. Wulf, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 294. 1919.

I. Die Bewegung des Oszillators im Strahlungsfelde.

Ein elektrischer Oszillator mit der Ladung e, Masse m und Eigenfrequenz w_0 bewegt sich in einem Strahlungsfelde $\mathfrak{E}$ in der z-Richtung nach M. Abraham und M. Planck[1]) gemäß der Gleichung:

$$\dddot{z} - \Omega \ddot{z} - \Omega w_0^2 \cdot z = -\frac{e}{m} \cdot \Omega \cdot \mathfrak{E}_z, \tag{1}$$

wo:

$$\Omega = \frac{8 m c^3}{2 e^2} \tag{2}$$

eine gegen alle in Betracht kommenden Eigenfrequenzen w_0 äußerst große Frequenz ist. Denn selbst für ein schwingendes Elektron (kleinster Wert von m/e) ist noch

$$\Omega = 1{,}6 \cdot 10^{23}\,\mathrm{sec}^{-1}. \tag{2a}$$

Ist während des Zeitabschnittes $t = -\tau$ bis $t = 0$ $\mathfrak{E}_z$ gleich:

$$\mathfrak{E}_z^{(\tau)} = \int_0^\infty d w\, C_w \cos(w t - \vartheta_w), \tag{3}$$

so ist die von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ erregte Oszillatorschwingung nach Planck[2]) gegeben durch:

$$z_\tau = \frac{e}{m} \cdot \Omega \int_0^\infty d w \cdot \frac{C_w}{w^3} \sin\gamma_w \cos(w t - \vartheta_w - \gamma_w), \tag{4}$$

$$\operatorname{ctg}\gamma_w = \frac{\Omega (w_0^2 - w^2)}{w^3}, \qquad 0 \leqq \gamma_w < \pi. \tag{5}$$

Die homogene Gleichung (1) ($\mathfrak{E}_z = 0$) hat die partikulären Integrale:

$$z_1 = e^{-\alpha' t} \cdot \cos w_0' t \qquad z_2 = e^{-\alpha' t} \cdot \sin w_0' t \qquad z_3 \cdot e^{\Omega' t}. \tag{6}$$

Mit Vernachlässigung von w_0^2/Ω^2 gegen 1 ist[3]):

$$\alpha' = \alpha = w_0^2/2\Omega \qquad w_0' = w_0 \qquad \Omega' = \Omega. \tag{7}$$

---

1) M. Planck, a. a. O. S. 113. Gl. 171 u. S. 102, Gl. 141.

2) M. Planck, a. a. O. S. 114. Statt $2\pi\nu$ bei Planck steht hier w, w_0 statt $2\pi\nu_0$, γ_w statt γ, Ω statt $\pi\nu_0/\sigma$.

3) Mit $z = C \cdot e^{\lambda t}$, $\mathfrak{E}_z = 0$ folgt aus (1): $\lambda^3 - \Omega\lambda^2 - \Omega w_0^2 = 0$ und für die Wurzeln $\lambda_1 = -\alpha' - i w_0'$, $\lambda_2 = -\alpha' + i w_0'$, $\lambda_3 = \Omega'$ die Beziehungen: $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = \Omega w_0^2$, $\lambda_2 \cdot \lambda_3 + \lambda_3 \lambda_1 + \lambda_1 \lambda_2 = 0$, $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \Omega$ oder: $\Omega'(\alpha'^2 + w_0'^2) = \Omega w_0^2$, $\alpha'^2 + w_0'^2 - 2\alpha'\Omega' = 0$, $\Omega' - 2\alpha' = \Omega$ und hieraus bis auf die Glieder zweiten Grades in w_0/Ω: $\Omega'/\Omega = 1 + w_0^2/\Omega^2$, $w_0'/w_0 = 1 - w_0^2/4\Omega^2$, $\Omega'/\Omega = 1 - 2w_0^2/\Omega^2$.

Um die tatsächliche Bewegung des Oszillators besser zu erkennen, integrieren wir (1) mittels (6) nach bekanntem Verfahren[1]) noch einmal:

$$(8)\quad \left\{ z_\tau = \frac{e}{m}\cdot\frac{\Omega}{w_0' N'}\left\{ \int_{-\tau}^{t} dx \cdot e^{-\alpha'(t-x)}\cdot \mathfrak{E}_x^{(\tau)}(x)\sin[w_0'(t-x)+\varphi'] + \frac{w_0'}{N'}\int_{t}^{0} dx\, e^{-\Omega'(x-t)}\,\mathfrak{E}_x^{(\tau)}(x)\right\}.\right.$$

Hier ist:

$$(9)\quad N'\sin\varphi' = w_0' \qquad N'\cdot\cos\varphi' = \Omega' + \alpha' \qquad 0 \leqq \varphi' < \pi/2$$

und über die Integrationskonstanten so verfügt, daß der Ausdruck (8) weder für $t = -\infty$, noch für $t = +\infty$ unendlich wird, also nach (6) für alle Zeiten mit dem Planckschen Integrale (4) übereinstimmt.[2]) Das letzte Glied in (8) gibt einen physikalisch unzulässigen Beitrag zu z_τ, da es für $t < 0$ von den später erreichten Werten von $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ abhängt. Aber dieser offenbar bei Annahme von (1) unvermeidliche Beitrag ist wegen des Faktors $e^{-\Omega'(x-t)}$ im Integranden, wenn der Zeitabschnitt τ, wie vorausgesetzt werde, von mindestens der Größenordnung einer Eigenperiode $2\pi/w_0$ ist, im Mittel verhältnismäßig verschwindend klein, wie leicht zu sehen[3]).

Für $t \geqq 0$ verschwindet er vollständig und bei Vernachlässigung von w_0^2 gegen Ω^2 folgt mit:

$$(10)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{\pi}\int_{-\tau}^{0} dx\, e^{\alpha'(x+\tau/2)}\,\mathfrak{E}_x^{(\tau)}(x)\cos w_0 x = C'_{w_0}\cos\vartheta'_{w_0},\\ &\frac{1}{\pi}\int_{-\tau}^{0} dx\, e^{\alpha(x+\tau/2)}\,\mathfrak{E}_x^{(\tau)}(x)\sin w_0 x = C_{w_0}\sin\vartheta'_{w_0}, \end{aligned}\right.$$

1) Vgl. z. B. Riemann-Weber: Die partiellen Differentialgleichungen. Braunschweig 1910. I. S. 153.

2) Das gilt zunächst nur für stetige und stetig differenzierbare Funktionen $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$. Doch kann man jede an einzelnen Stellen, z. B. den Grenzen $-\tau$ und 0, unstetige Funktion $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ durch eine stetige soweit annähern, daß die Werte der Integrale (8) und (4) für diese von ihren Werten für jene beliebig wenig verschieden sind. Folglich ist auch für — an einzelnen Punkten — unstetige $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ der Unterschied zwischen (8) und (4) beliebig klein, d. h. gleich Null.

3) Auch auf die Geschwindigkeit und Energie des Oszillators und auf die Erfüllung der Gleichung (1) hat das unzulässige Glied in (8), wie eine einfache Rechnung zeigt, keinen merklichen Einfluß.

aus (8) und (9) für $t \gtrless 0$:

$$(11)\quad z_\tau = \pi \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{w_0}^{-\alpha\tau/2} C_{w_0} \cdot e^{-\alpha t} \sin(w_0 t - \vartheta'_{w_0} + w_0/\Omega),$$

$$(12)\quad \dot{z}_\tau = \pi \cdot \frac{e}{m} \cdot e^{-\alpha\tau/2} C_{w_0} \cdot e^{-\alpha t} \cos(w_0 t - \vartheta'_{w_0} + 3w_0/2\Omega).$$

Es sei:

$$(13)\qquad \alpha\tau \ll 1$$

oder die Strahlungsdämpfung der Oszillatorschwingungen in der Zeit τ noch nicht merklich. Dann gilt nach (10) und (3) annähernd:

$$(14)\qquad C'_{w_0} = C_{w_0}, \qquad \vartheta'_{w_0} = \vartheta_{w_0}$$

mit Abweichungen, die verhältnismäßig in stationärem Felde $\mathfrak{E}_x$ im Mittel von nicht höherer Größenordnung sind als die mittleren Abweichungen des Faktors $e^{\alpha(\alpha+\tau/2)}$ von 1 in dem Integranden von (10), d. h. $\sim \alpha^2\tau^2/4$.

Die von $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ erzeugte, von $t = 0$ ab frei abklingende Oszillatorschwingung (11), (12) wird demnach allein durch die w_0-Teilschwingung des erregenden Feldes $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ bestimmt, mit der ihre Geschwindigkeit (12) fast genau in Phase ist.

Dieser in der Zeit $-\tau$ bis 0 allmählich entstehenden Schwingung z_τ überlagert sich der Abklang

$$(15)\qquad z_V = N_0 e^{-\alpha t} \cos(w_0 t - \eta),$$

der vor dem Augenblicke $t = -\tau$ erzeugten Schwingung, der wegen (13) bei stationärer Strahlung im allgemeinen viel stärker ist als z_τ.

II. Die Energiebilanz des Oszillators.

Die Energie des Oszillators ist während der Zeit $-\tau$ bis 0 allgemein gleich:

$$(16)\quad \frac{m}{2}(\dot{z}_V^2 + w_0^2 z_V^2) + \frac{m}{2}(\dot{z}_\tau^2 + w_0^2 z_\tau^2) + m(\dot{z}_V \cdot \dot{z}_\tau + w_0^2 z_V z_\tau).$$

Das erste Glied gibt die Energie der frei abklingenden z_V-Schwingung, das zweite die der entstehenden z_τ-Schwingung, also zugleich die von $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ an dieser geleistete Arbeit. Das letzte Glied mißt folglich die Arbeit von $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ an der z_V-Schwingung. Da diese Schwingung aus der Überlagerung aller während der Zeitabschnitte -2τ bis $-\tau$, -3τ bis -2τ usw. erzeugten

Schwingungen entstanden gedacht werden kann, und die Geschwindigkeiten dieser Einzelschwingungen nach (12) mit den für ihre Entstehungszeiten berechneten w_0-Schwingungen von $\mathfrak{E}_x$ in Phase sind, so verschwindet die von $\mathfrak{E}_x^{(r)}$ an z_r geleistete Arbeit im Mittel jedenfalls dann, wenn allgemein zwischen den w_0-Teilschwingungen von $\mathfrak{E}_x$ in verschiedenen Zeitabschnitten der Länge τ (oder einer andern der Bedingung (18) genügenden Länge) im Mittel kein Phasenzusammenhang besteht oder wenn

$$\overline{\cos(\vartheta_1 - \vartheta_2)} = 0 \tag{17}$$

ist, wo ϑ_1 und ϑ_2 die Phasenkonstanten der beiden Zeitabschnitte seien. In diesem Falle mag $\mathfrak{E}_x$ bezüglich w_0 unzusammenhängend oder „natürlich" heißen (Hypothese der natürlichen Strahlung[1]). Im Falle

$$\overline{\cos(\vartheta_1 - \vartheta_2)} < 0 \tag{17a}$$

„negativ zusammenhängend", und im Falle

$$\overline{\cos(\vartheta_1 - \vartheta_2)} < 0 \tag{17b}$$

„positiv zusammenhängend".

Nur im ersten Falle, den wir als bestehend voraussetzen, ist bei stationärer Strahlung, wie leicht zu sehen, die Intensität der erregenden Schwingung

$$J_{w_0} = \frac{\pi \cdot C_{w_0}^2}{\tau} \tag{18}$$

im Mittel unabhängig von der Länge des zu ihrer Bestimmung zugrunde gelegten Zeitabschnitts τ.

In diesem Falle wird die mittlere Energie des Oszillators demnach:

$$U = U_V + U_\tau = \frac{m}{2}(\dot{z}_V + w_0^2 z_V^2) + \frac{m}{2}(\dot{z}_\tau^2 + w_0^2 z_\tau^2). \tag{19}$$

Aus (11), (12) und (15) berechnet man, indem man nach den zufälligen Phasenkonstanten η und ϑ'_{w_0} mittelt, für $t = -\tau$:

$$U(-\tau) = U_V(-\tau) = \frac{m}{2} w_0^2 \cdot N_0^2 \cdot e^{2\alpha\tau} \tag{20}$$

---

1) Vgl. hierzu die Arbeit des Verf. „Über positiv zusammenhängende, negativ zusammenhängende und natürliche Strahlung". Zeitschr. f. Phys. 5. S. 77. 1921.

und für $t = 0$:

$$(21)\quad U(0) = U_T(0) + U_\tau(0) = \frac{m}{2} w_0^2 \cdot N_0^2 + \frac{\pi^2}{2} \frac{e^2}{m} \cdot e^{-\alpha\tau} C_{w_0}^2 .$$

Für den stationären Zustand $U(0) = U(-\tau)$ folgt mittels (7) bei Vernachlässigung von $(\alpha\tau)^2$ gegen 1:

$$(22)\quad N_0^2 = \frac{\pi^2 \cdot e^2 \cdot \Omega}{m^2 \cdot w_0^4 \cdot \tau} \cdot e^{-2\alpha\tau} \cdot C_{w_0}^2 .$$

Allgemein ergibt sich bei Vernachlässigung von $4\alpha\tau$ gegen 1 mit

$$\frac{U(0) - U(-\tau)}{\tau} = \frac{dU}{dt}, \quad U(-\tau) = U,$$

$$(23)\quad \frac{dU}{dt} + 2\alpha U = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{m} \cdot J_{w_0}$$

in Übereinstimmung mit Planck[1]).

III. Einstrahlungs- und Ausstrahlungsintensität der Eigenfrequenz des Oszillators.

Die von $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ am Oszillator geleistete Arbeit ist nach dem Obigen:

$$(24)\quad A = e \int_{-\tau}^{0} dt \cdot \dot{z}_\tau \cdot \mathfrak{E}_x^{(\tau)},$$

oder, da außerhalb der Zeit $-\tau$ bis 0 $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ verschwindet, auch gleich:

$$(24a)\quad A = e \int_{-\infty}^{\infty} dt\, \dot{z}_\tau \cdot \mathfrak{E}_x^{(\tau)}.$$

Setzt man hierin den Ausdruck (1) für $\mathfrak{E}_x^{(\tau)}$ ein, so erhält man als spektrale Dichte der Einstrahlung:

$$(25)\quad A_w = e \cdot C_w \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \dot{z}_\tau \cos(w t - \vartheta_w),$$

---

1) Vgl. M. Planck, a. a. O. S. 202. Gleichung (296). Bei Planck steht: $\sigma\nu_0$ statt hier α; $2\pi\nu_0$ statt w_0; J_0 statt $2\pi J_{w_0}$;

$$\frac{3c^3\sigma}{16\pi^3 \cdot \nu_0} \cdot J_0 \text{ statt } \frac{3c^3\alpha}{4w_0^2} \cdot 2\pi J_{w_0} = \frac{3\pi e^2}{4\Omega} \cdot J_{w_0} = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{m} J_{w_0}.$$

oder mittels des Planckschen Integrals (4) in bekannter Weise[1]):

$$A_w = \pi \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\Omega}{w^2} C_w^2 \cdot \sin^2 \gamma_w. \tag{26}$$

Zerlegt man, ebenfalls mittels (4), spektral die von der z_τ-Schwingung ausgestrahlte Energie:

$$E = \frac{2e^2}{3c^3} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, \ddot{z}_\tau^2 = \frac{m}{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, \dot{z}_\tau^2, \tag{27}$$

die sich zu der Ausstrahlung der phasenunabhängigen z_V-Schwingung einfach addiert, so erhält man für ihre spektrale Dichte bekanntlich[1]):

$$E_w = A_w = \pi \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\Omega}{w^2} C_w^2 \cdot \sin^2 \gamma_w. \tag{28}$$

Der hierdurch nahegelegte Schluß, der Oszillator lasse die spektrale Energieverteilung der auf ihn treffenden Strahlung ungeändert, ist aber unzulässig.

Denn erstens verschwindet zwar die gesamte, von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ außerhalb der Zeit $-\tau$ bis 0 geleistete Arbeit zugleich mit $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ selbst in (24a), aber nicht ihre von den einzelnen Fourierschen Teilschwingungen von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ herrührenden Teile in (25) und (26). Für die w_0-Teilschwingung von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$, die nach (12) mit der Geschwindigkeit der abklingenden z_τ-Schwingung fast genau in Phase ist, muß dieser rein rechnerische Teil der Arbeit, da die z_τ-Schwingung wegen (13) erst in einer gegen τ großen Zeit beträchtlich abklingt, positiv und sogar groß gegen die wirklich in der Zeit $-\tau$ bis 0 geleistete Arbeit sein.

Berichtigt man die Berechnung der spektralen Einstrahlung durch Abzug ihres in A_w enthaltenen unwirklichen Teils, so muß man aber auch bei der Ausstrahlung sich streng auf die Zeit $-\tau$ bis 0 beschränken und statt die Ausstrahlung der z_τ-Schwingung für unendliche Zeit spektral zu zerlegen — was auch nur mathematische Bedeutung haben kann —, diese Zer-

---

1) Vgl. M. Planck, a. a. O., S. 115 und Riemann-Weber: Die partiellen Differentialgleichungen. Bd. I.

legung für die offenbar gleichgroße[1]) Ausstrahlung der gesamten $(z_\tau + z_\nu)$-Schwingung in der Zeit $-\tau$ bis 0 vornehmen.

Bevor wir die angedeutete Rechnung, die jedenfalls, wie leicht zu überblicken, eine Abschwächung der nach (28) und (5) äußerst scharfen Maxima von E_w und A_w bei $w = w_0$ und möglicherweise eine Ungleichheit zwischen E_w und A_w ergeben wird, allgemeiner, aber nur für $w = w_0$ durchführen, wollen wir den Fall einer besonders einfachen Form des erregenden Feldes $\mathfrak{E}_z$ etwas näher betrachten.

a) Oszillator und Stoßwelle. Tatsächliche und potentielle Interferenz.

Ein ruhender Oszillator mit der Eigenfrequenz w_0 werde von einer „Stoßwelle" getroffen, d. h. von einem elektromagnetischen Felde, das etwa durch ein scharf gebremstes Elektron erzeugt, sich in Form einer dünnen Kugelschale ausbreitet. Die Wirkungsdauer des Feldes sei klein gegen die Schwingungsperiode $2\pi/w_0$ des Oszillators.

In der z-Richtung wirke also etwa von $t = -\Delta t$ bis $t = 0$ das elektrische Feld $\mathfrak{E}_z(t)$ auf den Oszillator. Es versetzt ihn in Schwingungen, die von $t = 0$ ab frei abklingen und nach (11) gegeben sind durch:

$$z(t) = z_0 \cdot e^{-at} \cdot \sin w_0 t \quad (t \geqq 0).$$

Ihre Höchstgeschwindigkeit ist, wie man mittels (18), (19) und (17) leicht bestätigt, annähernd:

$$\dot{z}(0) = w_0 \cdot z_0 = \frac{e}{m} \int_{-\Delta t}^{t} dt \cdot \mathfrak{E}_z \tag{29}$$

und die dem Oszillator von der Stoßwelle erteilte Energie daher:

$$\frac{m}{2} \dot{z}(0)^2 = \frac{e^2}{2m} \left\{ \int_{-\Delta t}^{t} dt \cdot \mathfrak{E}_z \right\}^2, \tag{30}$$

also unabhängig von seiner Eigenfrequenz. Dabei ist nur

---

1) Die Ausstrahlung der z_ν-Schwingung während der Zeit $-\tau$ bis 0 gleicht die gleichzeitige Energiezunahme der z_τ-Schwingung im stationären Zustande gerade aus, ist also gleich der Energie, welche die z_τ-Schwingung bei ihrem Abklange von $t = 0$ ab ausstrahlt.

vorausgesetzt, daß die Stoßdauer Δt klein gegen die Eigenperiode $2\pi/w_0$ ist.

Unter dieser Voraussetzung wird die mittlere Beschleunigung des Oszillators während des Stoßes, $\dot{z}(0)/\Delta t$, groß gegen seine stärkste Beschleunigung bei der freien Schwingung $\dot{z}(0)\cdot w_0$. Seine Ausstrahlung während der Zeit Δt ist gegen die Ausstrahlung in jeder späteren gleich langen Zeit sogar groß wie das Verhältnis der Beschleunigungsquadrate.

Die von dem Oszillator ausgesandte Strahlung besteht demnach in der Wellenzone aus einer verhältnismäßig starken, aber kurzen Stoßwelle, dem Wellenkopf, und einem sich unmittelbar anschließenden harmonischen Wellenzuge, der Frequenz w_0, der exponentiell abklingt. Geometrisch, vgl. Fig. 1, bildet der Wellenkopf eine Kugelschale von der Dicke $\Delta t\cdot c$, die sich mit Lichtgeschwindigkeit von ihrem Mittelpunkte, dem Oszillator O, entfernt. Das Innere der Schale ist erfüllt von dem harmonischen Wellenzuge. Die Feldstärke dieser Kugelwellen ist viel kleiner als die des Kopfes und nimmt nach dem Mittelpunkte O zu exponentiell ab. Die ursprüngliche Stoßwelle, welche die Strahlung des Oszillators erregt hat, habe ihren Mittelpunkt in E (Fig. 1). Bei ihrem Durchgang durch O während der Zeit $-\Delta t$ bis 0 entsteht aus O der Kopf der Oszillatorwelle. In der gemeinsamen Fortpflanzungsrichtung $E \to O$ überdecken sich folglich die beiden Stoßwellen dauernd in ihrer ganzen Breite $\Delta t\cdot c$. Mit wachsender Entfernung von der Zentralen EO wird das beiden gemeinsame Gebiet schmaler. Im ganzen bildet es eine flache, von zwei exzentrischen Kugeln begrenzte Schale mit scharfem Rande R (Fig. 1). Dies Gebiet schreitet zusammen mit den Stoßwellen mit Lichtgeschwin-

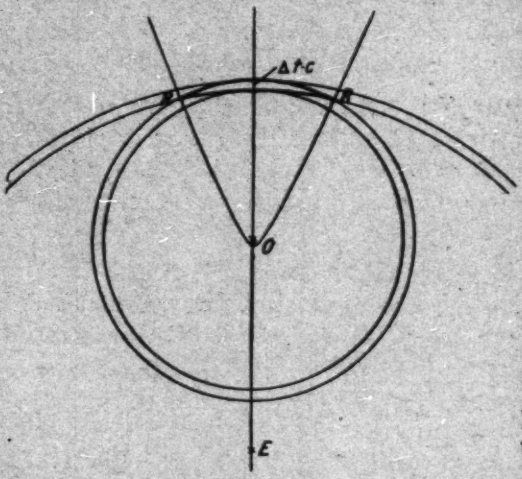


Fig. 1.

digkeit fort und überstreicht das Innere der O einschließenden Hälfte des zweischaligen Rotationshyperboloids $ER - OR = (OE - \Delta t \cdot c)$ mit den Brennpunkten E und O.

Nur in diesem Gebiete interferiert die erregende Stoßwelle unmittelbar mit der von ihr erzeugten Oszillatorstrahlung, und zwar nur mit dem aperiodischen Kopf dieser Strahlung. An allen andern Stellen breitet sie sich ganz ungestört aus und die Oszillatorstrahlung folgt ihr erst in endlichem Abstande. Die gesamte Energie dieser Strahlung muß daher der erregenden Stoßwelle in dem genannten Interferenzgebiete entzogen sein. Man erkennt auch leicht, daß die zweite Stoßwelle die erste im Überdeckungsbereiche tatsächlich schwächt. Denn sei O der Ursprung des Koordinatensystems x, y, z und r die Entfernung von O, so ist die z-Komponente des vom Oszillator ausgehenden elektrischen Feldes in der Wellenzone gleich[1]): $\frac{e}{c^2} \cdot \ddot{z} \cdot \frac{z^2 - r^2}{r^3}$, also da $z^2 < r^2$ ist, von entgegengesetztem Vorzeichen wie $e \cdot \ddot{z}$. Die von der erregenden Welle auf den Oszillator ausgeübte Kraft $e \cdot \mathfrak{E}_z$ ist gleich $m \cdot \ddot{z}$. Demnach hat die Feldkomponente $\mathfrak{E}_z$ der erregenden Welle das gleiche Vorzeichen wie $e \cdot \ddot{z}$ und ist also der entsprechenden Feldkomponente im Kopfe der Oszillatorwelle am gleichen Orte entgegengerichtet.

Die Verteilung der so der erregenden Welle entzogenen, vom Oszillator absorbierten Energie auf das Spektrum läßt sich sofort angeben. Denn ebenso wie nach (30) die ungeschwächte Stoßwelle jedem Oszillator, dessen Eigenperiode groß gegen die Stoßdauer ist, die gleiche Energie mitteilt, tut dies auch die geschwächte, da über die Form und Stärke des Stoßes in (30) keine Voraussetzungen gemacht sind. Die Absorption trifft folglich alle Frequenzen, die nicht groß gegen w_0 sind, gleichmäßig.

Im Gegensatz hierzu ist bei der Ausstrahlung die Eigenfrequenz w_0 des Oszillators durchaus bevorzugt. Denn auf den Kopf der Oszillatorwelle, der als Stoßwelle alle Frequenzen $w \lesssim w_0$ in gleicher Stärke enthält, folgt die monochromatische Eigenstrahlung des Oszillators mit ihrem steilen Intensitätsmaximum bei $w = w_0$.

Bestimmt man aber die Schwächung, welche die Intensität dieser Frequenz in der erregenden Stoßwelle durch die Oszillator-

1) Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität. 2. 2. Aufl. S. 61. Gl. (53c).

strahlung erfährt, in der Weise, daß man die Arbeit berechnet, die innerhalb einer gewissen Zeit τ von der w_0-Teilschwingung der erregenden Stoßwelle an dem Oszillator geleistet wird, so erhält man in dem Maße, wie die Zeit τ über die eigentliche Stoßdauer Δt hinausragt, statt der tatsächlichen Interferenzwirkung zwischen Stoßwelle und Oszillatorstrahlung die unwirkliche oder „potentielle" Interferenz zwischen der Oszillatorwelle und der Fourierschen w_0-Teilschwingung der Stoßwelle, die sich ja mathematisch ins Unendliche ausdehnt.

b) Der Oszillator in stationärer natürlicher Strahlung von beliebiger Form.

Bei beliebiger Form der erregenden Schwingung $\mathfrak{E}_z$, die sich ja stets als Folge von — mehr oder weniger zusammenhängenden[1]) — Stoßwellen darstellen läßt, wird man nach dem Obigen den Einfluß des Oszillators auf die spektrale Energieverteilung der Strahlung im allgemeinen noch am wenigsten gefälscht durch unwirkliche Interferenz erhalten, wenn man den Zeitabschnitt τ, für den man durch Fouriersche Zerlegung die spektrale Dichte der Einstrahlung und Ausstrahlung bestimmt, so kurz wählt, wie es irgend möglich ist, ohne daß im Mittel ein merklicher Phasenzusammenhang der erregenden Strahlung in aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten der Länge τ bezüglich der Frequenz w_0 entstünde und τ somit zu kurz zur Bestimmung der als konstant vorausgesetzten Intensität I_{w0} würde. Durch diese Forderung ist τ natürlich nur als ein Mittelwert bestimmt, was aber für das Folgende durchaus hinreicht.

Die Arbeit des Feldes $\mathfrak{E}_z$ am Oszillator während der Zeit $-\tau$ bis 0 ist nach (24) und (8)

$$(31) \qquad A = \int_0^\infty dw\, A_w^{(\tau)} = \int_0^\infty dw \cdot e \int_{-\tau}^0 dt\, \dot{z}_\tau \cdot C_w \cos(wt - \vartheta_w).$$

1) Wirken verschiedene Stoßwellen auf den gleichen Oszillator, so ist, wie leicht zu zeigen, seine Gesamtwirkung auf die spektrale Energieverteilung gleich der Summe der Einzelwirkungen, wenn die Stoßwellen unabhängig voneinander sind, größer als die Summe, wenn sie bezüglich der Eigenfrequenz w_0 in negativem Phasenzusammenhange stehen, kleiner bei positivem Zusammenhange und verschwindet, nur wenn die Stoßwellen sich zu einer harmonischen Gesamtschwingung der Frequenz w_0 zusammenfügen, so daß potentielle und tatsächliche Interferenz zusammenfallen.

Da die Funktion $\dot{z}_\tau(t)$ sich gerade im Integrationsgebiete $-\tau$ bis 0 am wenigsten einfach verhält, so soll die spektrale Arbeitsdichte $A_w^{(\tau)}$ dadurch bestimmt werden, daß von dem durch (25) und (26) gegebenen Integrale:

$$(26\,a)\quad A_w = e\int_{-\infty}^{\infty} dt\,\dot{z}_\tau \cdot C_w \cdot \cos(wt - \vartheta_w) = \frac{\pi \cdot e^2}{m} \cdot \frac{\Omega}{w^2} \cdot C_w^2 \sin^2\gamma_w$$

die beiden Teile:

$$A_w^{(V)} = e\int_{-\infty}^{-\tau} dt \cdot \dot{z}_\tau \cdot C_w \cdot \cos(wt - \vartheta_w)$$

und

$$A_w^{(n)} = e\int_{0}^{\infty} dt \cdot \dot{z}_\tau \cdot C_w \cdot \cos(wt - \vartheta_w)$$

abgezogen werden. Nach (12) wird für $w = w_0$[1]):

$$A_{w_0}^{(n)} = \pi \cdot \frac{e^2}{m} \cdot C_{w_0} \cdot C'_{w_0} \cdot e^{-\alpha\tau/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha t} \cdot \cos(w_0 t - \vartheta'_{w_0} + 3w_0/2\,\Omega)\cos(w_0 t - \vartheta_w)\,dt,$$

oder:

$$(32)\quad \left\{ A_{w_0}^{(n)} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot C_{w_0} \cdot C_{w_0} \cdot e^{-\alpha\tau/2} \left\{ \frac{\cos(\vartheta'_{w_0} - \vartheta_{w_0} + 3w_0/2\,\Omega)}{\alpha} + \frac{\alpha\cos(\vartheta'_{w_0} + \vartheta_{w_0} - 3w_0/2\,\Omega) + 2w_0 \sin(\vartheta'_{w_0} + \vartheta_{w_0} - 3w_0/2\,\Omega)}{4w_0^2 + \alpha^2} \right\} \right.$$

Da im Mittel nach (10) und (13), wie dort bereits gesagt, sich C_{w0}' von C_{w0} und ϑ_{w0}' von ϑ_{w0} höchstens um Bruchteile der Größenordnung $(\alpha\tau)^2$ unterscheiden und für $\vartheta'_{w0} + \vartheta_{w0}$ alle Werte gleich wahrscheinlich sind, so wird im Mittel bei Vernachlässigung von w_0^2 gegen Ω^2 und $(\alpha\tau)^2$ gegen 1 mittels (7):

$$(33)\quad A_{w_0}^{(n)} = \pi \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\Omega}{w_0^2} \cdot C_{w_0}^2 \cdot e^{-\alpha\tau/2}.$$

Vor der Zeit $t = -\tau$ ist nach (8) annähernd:

$$(34)\quad z_\tau = \frac{e}{m} \cdot \frac{e^{\Omega t}}{\Omega} \cdot \int_{-\tau}^{0} dx \cdot e^{-\Omega x}\,\mathfrak{E}_x^{(\tau)}(x)$$

und

$$(34\,a)\quad \dot{z}_\tau = \frac{e}{m} \cdot \frac{e^{\Omega(t+\tau)}}{\Omega} \cdot \overline{\mathfrak{E}_x^{(\tau)}},\quad \text{wo } \overline{\mathfrak{E}_x^{(\tau)}} \text{ den durch}$$

1) Die Übereinstimmung von (12) mit der in (26a) benutzten Planckschen Lösung (4) ist zwar nur bis auf Bruchteile der Größenordnung w_0^2/Ω^2 genau, doch genügt das für die folgende Rechnung vollständig (vgl. S. 324, Anm. 2).

$$(35)\quad \int_{-\tau}^{0} dx \cdot e^{-\Omega(x+\tau)} \mathfrak{E}_s^{(\tau)}(x) = \overline{\mathfrak{E}_s^{(\tau)}} \int_{-\tau}^{0} dx \cdot e^{-\Omega(x+\tau)} = \frac{1}{\Omega}\,\overline{\mathfrak{E}_s^{(\tau)}}$$

bestimmten Mittelwert bezeichnet und wie stets (vgl. S. 314) $\Omega\tau \gg 1$ angenommen ist. Folglich ist:

$$(36)\quad \begin{cases} A_{w_0}^{(V)} = \dfrac{e^2}{m\Omega} \cdot C_{w_0} \cdot \overline{\mathfrak{E}_s^{(\tau)}} \cdot \displaystyle\int_{-\infty}^{\tau} dt \cdot e^{\Omega(t+\tau)} \cos(w_0 t - \vartheta_{w_0}) \\ \qquad\qquad = \dfrac{e^2}{m\Omega^2} \cdot C_{w_0} \cdot \overline{\mathfrak{E}_s^{(\tau)}} \cdot \cos(\vartheta_{w_0} + w_0\tau + w^0/\Omega), \end{cases}$$

also im Mittel gleich Null.[1])

Es ist daher statt

$$A_{w_0} - A_{w_0}^{(n)} - A_{w_0}^{(V)} \text{ nur zu bilden: } A_{w_0} - A_{w_0}^{(n)}.$$

Wegen $\sin^2 \gamma_{w0} = 1$ folgt aus (26a) und (33):

$$(37)\qquad A_{w_0} = A_{w_0}^{(n)} = \pi \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\Omega}{w_0^2} \cdot C_{w_0}^2 (1 - e^{-\alpha\tau/2}),$$

oder das in $A_{w_0}^{(n)}$ die Glieder zweiter Ordnung in $\alpha\tau$ sowieso vernachlässigt sind:

$$(37a)\quad A_{w_0} - A_{w_0}^{(n)} = \frac{\pi \cdot e^2}{m} \cdot \frac{\Omega}{w_0^2} \cdot C_{w_0}^2 \cdot \frac{\alpha\tau}{2} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot C_{w_0}^2 \cdot \tau.$$

Von dem Höchstwert A_{w0} der für unendliche Zeit berechneten spektralen Arbeitsdichte bleibt also nach Abzug des nur rechnerischen Teils $A_{w_0}^{(n)}$ nur der Bruchteil $\alpha\tau/2$ als Arbeitsdichte der Zeit $-\tau$ bis 0 zurück.[2]) Die Gleichung (37a) ist daher nur bis auf Bruchteile der Größenordnung $\alpha\tau$ genau.

Die gesamte mittlere Ausstrahlung des Oszillators während

---

1) Außerdem ist, wie aus (37a) zu ersehen, auch der mittlere Betrag von $A_{w_0}{}^{(V)}$ gegen $A_{w_0} - A_{w_0}{}^{(n)}$ klein wie w_0^2 gegen $\Omega^2 \cdot w_0^2\tau^2$.

2) Trotzdem ist $A_{w_0} - A_{w_0}{}^{(n)}$ im allgemeinen noch der Höchstwert von $A_w - A_w{}^{(n)}$ da, wie eine nähere Untersuchung zeigt, das Maximum von $A_w{}^{(n)}$ bei $w = w_0$ nicht so scharf ist wie das von A_w. Trotz der Schärfe des letztgenannten entsteht kein merklicher Fehler dadurch, daß statt der genauen Eigenfrequenz w_0' des Oszillators bei der Berechnung von $A_{w_0}{}^{(n)}$ die Frequenz w_0 benutzt ist; denn nach Anmerkung 3), S. 313 ist: $w_0 - w_0' = w_0 \cdot w_0^2/4\Omega^2$ und daher nach (5)

$$\sin^2 \gamma_{w_0'} = 1\left(1 + \frac{4 w_0^2 \Omega^2}{16\Omega^4}\right) = 1 - \frac{w_0^2}{4\Omega^2},$$

also nur um $w_0^2/4\Omega^2$ kleiner als $\sin^2 \gamma_{w_0'} = 1$.

der Zeit $-\tau$ bis 0 ist nach (2), da kein Phasenzusammenhang zwischen z_V und z_τ besteht, gleich:

$$E = E_V + E_\tau = \frac{m}{\Omega}\int_{-\tau}^{0} \ddot{z}_V^2\,dt + \frac{m}{\Omega}\int_{-\tau}^{0} \ddot{z}_\tau^2\,dt, \tag{38}$$

Bezeichnet N_w die Fourierschen Teilschwingungsamplituden von $\ddot{z}_V$ im Bereiche $-\tau$ bis 0 mit den Komponenten L_w und M_w, so ist spektral zerlegt:

$$E_V = \int_0^\infty dw\, E_w^{(V)} = \int_0^\infty dw\, \pi \cdot \frac{m}{\Omega} \cdot N_w^2. \tag{39}$$

Nach (15) ist:

$$\ddot{z}_V = -\,N_0 \cdot w_0^2 \cdot e^{-\alpha t}\cos(w_0 t - \xi),$$

wobei $\xi = \eta - 2\,\alpha/w_0$ ist.

Für $w = w_0$ wird damit:

$$L_w = L_{w_0} = -\frac{1}{2\pi} N_0 \cdot w_0^2 \int_{-\tau}^{0} e^{-\alpha t}\cos(w_0 t - \xi)\cos w_0 t\,dt,$$

oder integriert bei Vernachlässigung von $\alpha^2/w_0^2 = w_0^2/4\,\Omega^2$ gegen 1:

$$L_{w_0} = \frac{1}{2\pi} N_0 \cdot w_0^2 \left\{ \frac{\cos\xi}{\alpha}(1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{\sin(\xi + \alpha/2w_0)}{2w_0} - e^{\alpha\tau} \cdot \frac{\sin(\xi + \alpha/2w_0 + 2w_0\tau)}{2w_0} \right\}.$$

Ebenso:

$$M_{w_0} = \frac{1}{2\pi} N_0 w_0^2 \left\{ \frac{\sin\xi}{\alpha}(1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{\cos(\xi + \alpha/2w_0)}{2w_0} - e^{\alpha\tau} \cdot \frac{\cos(\xi + \alpha/2w_0 + 2w_0\tau)}{2w_0} \right\}.$$

Hieraus:

$$N_{w_0}^2 = L_{w_0}^2 + M_{w_0}^2 = \frac{N_0^2 \cdot w_0^4}{4\pi^2}\left\{ \frac{(1 - e^{\alpha\tau})^2}{\alpha^2} + \frac{1 + e^{2\alpha\tau} - 2e^{\alpha\tau}\cdot\cos 2w_0\tau}{4w_0^2} + 2(1 - e^{\alpha\tau}) \cdot \frac{\sin(2\xi + \alpha/2w_0) - e^{\alpha\tau}\sin(2\xi + \alpha/2w_0 + 2w_0\tau)}{2\alpha \cdot w_0} \right\}.$$

Im Mittel verschwindet das letzte Glied, da für ξ alle Werte gleich wahrscheinlich sind. Im stationären Zustande wird daher nach (39) und (22) mit Vernachlässigung von $\alpha\,\tau$ gegen 1:

$$E_{w_0}^{(V)} = \frac{\pi \cdot e^2}{4m} \cdot C_{w_0}^2 \cdot \tau\left(1 + \frac{\sin^2 w_0\tau}{w_0^2\tau^2}\right). \tag{40}$$

Hierzu kommt nach (38) noch die Ausstrahlung $E_{w_0}^{(\tau)}$ der während der Zeit $-\tau$ bis 0 entstehenden Oszillatorschwingung z_τ. Die Endenergie dieser Schwingung ist im stationären Zustande im Mittel gleich der von der z_τ-Schwingung in der Zeit $-\tau$ bis 0 ausgestrahlten Energie, die nach (20) und (21) den Bruchteil $(e^{2\alpha\tau}-1)=2\alpha\tau$ der ganzen Oszillatorenergie ausmacht. Die mittlere Energie der z_τ-Schwingung ist daher noch kleiner. Die Ausstrahlung ist bei gegebener spektraler Verteilung der Schwingungsenergie jeder Frequenz proportional, und da die z_τ-Schwingung spektral zerlegt bei $w=w_0$ verhältnismäßig kein höheres Maximum haben kann als die fast rein harmonische z_γ-Schwingung, so kann auch $E_{w_0}^{(\tau)}$ nicht größer als $\sim \alpha\tau\cdot E_{w_0}^{(\gamma)}$ sein. Man darf daher, ohne die erreichte Näherung zu verschlechtern, den Ausdruck (40) zugleich als Ausdruck der spektralen Dichte E_{w_0} der ganzen Oszillatorstrahlung der Zeit $-\tau$ bis 0 betrachten.

Aus (37a) und (40) ergibt sich jetzt Ausstrahlungsintensität der Frequenz w_0 berechnet für eine Zeit der Länge τ weniger Einstrahlungsintensität derselben Frequenz und Zeit:

$$(41)\quad U_0=\frac{1}{\tau}E_{w_0}^{(\gamma)}-\frac{1}{\tau}\left(A_{w_0}-A_{w_0}^{(a)}\right)=\frac{\pi\cdot e^2}{4m}\cdot C_{w_0}^2\cdot\frac{\sin^2 w_0\tau}{w_0^2\tau^2}.$$

Also unbedingt positiv. Mittelt man gemäß dem im Anfange des Abschnitts Gesagten über etwas verschiedene Werte von τ, etwa von $\tau-\pi/2\,w_0$ bis $\tau+\pi/2\,w_0$, so erhält man für kleine τ in grober, für größere in besserer Annäherung:

$$(42)\quad U_0=\frac{\pi\cdot e^2}{4m}\cdot C_{w_0}^2\cdot\frac{1}{2w_0^2\tau^2}=\frac{e^2}{8m}\cdot J_{w_0}\cdot\frac{1}{w_0^2\cdot\tau},$$

oder nach (37a):

$$(42a)\quad U_0=\frac{1}{\tau}\left(A_{w_0}-A_{w_0}^{(a)}\right)\cdot\frac{1}{2w_0^2\tau^2}.$$

IV. Die Wirkung des Oszillators auf das Strahlungsfeld.

Die Gleichungen (41) und (42) sagen vor allem aus, daß in einem stationären, hinreichend unzusammenhängenden oder „natürlichen" Strahlungsfelde jeder Plancksche Oszillator von der Strahlung seiner eignen Frequenz mehr aussendet, als er aus dem Felde empfängt. Der Überschuß, der nach dem Energiegesetz der Strahlungsenergie der übrigen Frequenzen entnommen sein muß, beträgt nach (42a) im Mittel den Bruch-

teil $1/2\, w_0^2\, \tau^2$ der Einstrahlungsintensität $(A_{w_0} - A_{w_0}^{(n)})/\tau$. Das braucht wegen der Vernachlässigung von $a\,\tau$ gegen 1 in (41) und (42) aber nur für

$$\frac{1}{2 w_0^2 \tau^2} \gg a\,\tau \tag{43}$$

in guter Annäherung zu gelten.

Andererseits war τ als so groß vorausgesetzt, daß die erregende Strahlung in aufeinander folgenden Zeitabschnitten der Länge τ im Mittel keinen Phasenzusammenhang bezüglich der Frequenz w_0 besitzt, und in keinem Falle sollte τ klein gegen die Periode $2\pi/w_0$ des Oszillators sein (vgl. S. 314).

Ist:

$$n = \frac{\tau \cdot w_0}{2\pi} \tag{44}$$

die Zahl der in τ enthaltenen Perioden $2\pi/w_0$, so folgt mittels (7) aus (43):

$$\frac{1}{8\pi^3} \frac{\Omega}{w_0} \gg n^3. \tag{45}$$

Mit dem (kleinsten) Werte (8a), $\Omega = 1{,}6 \cdot 10^{23}$, wird am roten Ende des Sichtbaren, $w_0 = 2\pi c/\lambda_0 = 2\pi \cdot 3 \cdot 10^{15}/8$, etwa:

$$\frac{1}{8\pi^3} \cdot \frac{\Omega}{w_0} = 2{,}7 \cdot 10^5$$

und im Frequenzbereiche $w_0 \sim 2 \cdot 10^{20}$ harter Röntgenstrahlen:

$$\frac{1}{8\pi^3} \cdot \frac{\Omega}{w_0} \sim 3.$$

Zwar braucht, damit die Ausdrücke (41) und (42) in grober Annäherung gelten, die linke Seite in (43) und ebenso in (45) nur einige Male größer zu sein als die rechte; denn, wie man leicht aus der Berechnung der Größen $E_{w_0}^{(\nu)}$ und $(A_{w_0} - A_{w_0}^{(n)})$ im vorhergehenden Abschnitte sieht, ist dabei keinesfalls mehr als ein einfacher Bruchteil, $a\,\tau$, des Ganzen vernachlässigt worden. Aber auch so muß, wenn die Gültigkeit der Gleichungen (41) und (42) für den Ausstrahlungsüberschuß U_0 nicht gefährdet erscheinen soll, der Bereich τ nach der obenstehenden Rechnung für Oszillatoren, deren Frequenz w_0 dem sichtbaren Gebiete angehört, merklich weniger als 100 Eigenschwingungsperioden enthalten und darf für die größten Frequenzen $w_0 \sim 2 \cdot 10^{20}$ von Röntgenstrahlen sich kaum über eine volle Periode erstrecken.

Nun ist in der Tat wohl anzunehmen, daß Strahlung, die sich mit Materie ins thermodynamische Gleichgewicht setzt, dabei zugleich in weitgehendem Maße zusammenhanglos oder natürlich (vgl. S. 313 u. 314) wird. Wenn nämlich ein elektromagnetischer Wellenzug durch irgendwelche Oszillatoren oder freie Elektronen gespiegelt oder gebrochen oder zerstreut wird, so kann sein Zusammenhang dabei nur solange erhalten bleiben, wie die Bedingungen, unter denen die freien oder gebundenen Elektronen sich bewegen, dieselben bleiben. Jede Störung — durch Zusammenstoß mit einem andern Elektron oder Atom — muß den Zusammenhang des Wellenzuges ein wenig lösen. Indem die Funktion des gestörten Elektrons oder Oszillators in der Regel von einem anderen in der Nähe befindlichen freien Elektron oder gleichartigen Oszillator aufgenommen werden wird, werden kleine Versetzungen der einzelnen Teile des Wellenzugs gegeneinander entstehen, die bei einmaliger Spiegelung, Brechung oder Beugung nicht merklich sind — wie auch die Erfahrung zeigt —, aber durch ihre ungeheure Häufung bei einer im Innern eines Körpers eingeschlossenen Strahlung in unmeßbar kurzer Zeit, wenn sie allein wirkten, zu einer vollständigen Zerstückelung der Strahlung führen müßten.[1])

Dieser Zerstückelung der Strahlung wirkt nun jeder Oszillator entgegen, indem er auf jeden ihn treffenden Impuls mit der Aussendung eines nahezu harmonischen Wellenzugs seiner Eigenfrequenz antwortet und so die Strahlung dieser Frequenz zugleich in Zusammenhang bringt[2]) — d. h. unnatürlich macht — und verstärkt. Dabei wirken aber die verschiedenartigen

---

1) Damit würden auch alle spektralen Intensitätsunterschiede für Wellenlängen, die groß gegen die Länge der unabhängigen Stücke des Wellenzugs sind, aufgehoben sein. Vgl. IIIa.

2) Die Ausstrahlung für sich ist positiv zusammenhängend (vgl. II, Gl. 17b) für $w = w_0$, ihre Intensität $J_{w_0} = \pi C_{w_0}^2/\tau$ dementsprechend mit τ wachsend, da annähernd $C_{w_0}^2 \sim \tau^2$, solange $\alpha\tau \ll 1$. Die ganze aus erregender und von ihr hervorgerufener Oszillatorstrahlung zusammengesetzte Strahlung aber ist negativ zusammenhängend; denn da nach (42) der Überschuß U der Ausstrahlungs- über die Einstrahlungsintensität für $w = w_0$ mit wachsendem τ abnimmt, so tut dies auch die w_0-Intensität der Gesamtstrahlung, vorausgesetzt, daß die erregende Strahlung stationär und für die betrachteten Zeitabschnitte τ schon unzusammenhängend ist.

Oszillatoren in jeder Hinsicht — auch bezüglich des Strahlungszusammenhanges[1]) — gegeneinander.

Nimmt man an, daß im Innern eines gegebenen Körpers oder Hohlraums der kleinste Zeitbereich τ, über den hinaus infolge des Zusammenwirkens der oben genannten Ursachen die Strahlung im Mittel keinen Zusammenhang mehr hat, für alle Frequenzen $w \sim w_0$ dauernd im Gültigkeitsbereiche der Gleichung (42) bleibt, so vermehrt nach dieser Gleichung jeder Oszillator innerhalb einer bestimmten Zeit die Intensität seiner Eigenfrequenz w_0 in der Strahlung um einen zu $J_{w_0} \cdot \frac{1}{w_0^2 \cdot \tau}$ proportionalen Betrag. Die bei der fortdauernden Zerstückelung der Strahlung entstehende Phasenverschiebung ist nur eine Folge der zeitlichen und räumlichen Verschiebung der einzelnen Teile jedes zusammenhängenden Wellenzuges gegeneinander, die wohl als unabhängig von der Frequenz der Wellen anzunehmen ist. Erleiden aber zwei Schwingungen von gleicher Länge und verschiedener Frequenz w_0 und w'_0 die gleichen Zeit- oder Lichtwegverschiebungen, Δt oder $c \cdot \Delta t$, ihrer Teile gegeneinander, so sind die dadurch bewirkten Phasenversetzungen $w_0 \cdot \Delta t$ und $w'_0 \cdot \Delta t$ den Frequenzen proportional. Der kürzeste Abschnitt τ eines Wellenzuges, über den hinaus im Mittel infolge der Zerstückelung kein Phasenzusammenhang besteht, der also mit Nachbarbereichen die mittlere Phasendifferenz $\pi/2$ hat, ist hiernach für verschiedene Frequenzen w_0 als verschieden und zwar als umgekehrt proportional zu w_0 anzusetzen. Damit wird die oben genannte Intensitätsvermehrung proportional zu $J_{w_0} \cdot 1/w_0$.

Sie wird also um so stärker, je kleiner die Frequenz des Oszillators ist. Das bedeutet eine starke Bevorzugung der langsam schwingenden gegen die schnell schwingenden Oszillatoren im Kampf um die Energie des Strahlungsfeldes. Wie sich diese endgültig auf die einzelnen Frequenzen verteilt, hängt aber wesentlich von anderen Umständen ab, z. B. von den Stößen zwischen freien Elektronen und Oszillatoren, die hier nicht untersucht werden sollen.

---

1) Jede der von den einzelnen Oszillatoren ausgesandten, nahezu monochromatischen Ausstrahlungen ist bezüglich aller von der Eigenfrequenz verschiedenen Frequenzen für hinreichend große Zeitabschnitte negativ zusammenhängend. Die Überlagerung einer genügenden Anzahl monochromatischer Wellen ergibt so doch eine unzusammenhängende oder natürliche Schwingung. Vgl. Verf., Zeitschr. f. Phys. 5. S. 77. 1921.

Schluß: Beziehungen des gewonnenen Ergebnisses

a) zum Planckschen Energieverteilungsgesetz und Wienschen Verschiebungsgesetz.

Die Bedeutung des hier gewonnenen Ergebnisses für die Strahlungstheorie kann zum Schlusse nur angedeutet werden, da eine eingehende Besprechung als Grundlage weitere Untersuchungen erfordern würde. Es kommen vor allem die Beziehungen zum Planckschen und Wienschen Gesetz, zum Kirchhoffschen Satze und zum zweiten Hauptsatze in Betracht.

In Übereinstimmung mit einer Arbeit Plancks[1]) aus dem Jahre 1914 werde angenommen, daß Energieübertragung in Quanten nur zwischen Oszillatoren und freien Partikeln (Elektronen, Ionen) stattfindet, aus deren Wechselwirkung allein Planck a. a. O. sein durch das Wirkungsquantum gekennzeichnetes Gesetz ableitet. Dies geschieht unter der bisher wohl allgemein gemachten Voraussetzung, daß die Oszillatoren die auf sie fallende Strahlung spektral nicht beeinflussen. Setzt man an die Stelle dieser Annahme den Satz der vorliegenden Arbeit, daß jeder Oszillator die Strahlungsintensität seiner Eigenfrequenz auf Kosten der übrigen verstärkt, so folgt daraus eine Änderung der Energieverteilung, die im Planckschen Gesetz durch ein Zusatzglied auszudrücken wäre. Zu dem gleichen Ergebnis sind kürzlich W. Nernst und Th. Wulf[2]) durch eingehende Untersuchung des ganzen zur Prüfung des Planckschen Gesetzes vorliegenden Beobachtungsmaterials gekommen. Auch die Abhängigkeit des Zusatzgliedes von der Frequenz ergibt sich hier als eine ähnliche, wie sie Nernst und Wulf fordern. Nach dem Vorhergehenden ist nämlich zu erwarten, daß das Glied sowohl für ganz hohe, wie für ganz kleine Frequenzen verschwindet, weil es keine Oszillatoren der betreffenden Frequenz mehr gibt oder ihre Masse zu groß für eine merkliche Wirkung wird.

Die Wirkung jedes einzelnen Oszillators wurde oben proportional zu J_{w0}/w_0 gefunden. Setzt man unter der Voraussetzung, daß das geforderte Zusatzglied verhältnismäßig klein ist, für J_{w0} den Planckschen Ausdruck:

1) M. Planck, Berl. Ber. 2. S. 918—923. 1914.

2) Vgl. W. Nernst u. Th. Wulf, Verh. d. D. Phys. Ges. H. 11, 12. S. 294. 1919.

$$J_{w_0} = \text{const}\,\frac{x^3}{e^x - 1} \text{ ein, wo } x = \frac{w \cdot m_0}{2\pi \cdot k \cdot T} \text{ ist,}$$

so wird die Wirkung des einzelnen Oszillators proportional zu $x^2/(e^x - 1)$. Dieser Ausdruck hat sein Maximum zwischen $x = 2{,}2$ und $x = 2{,}3$. Dort läge zugleich das Maximum der am Planckschen Gesetz anzubringenden Änderung, wenn man von dem Einfluß der Verteilung der Oszillatoren auf das Spektrum absieht. Nernst und Wulf finden als Lage des Maximums etwa $x = 2{,}5$, also einen von dem obigen nicht allzu verschiedenen Wert. Der Unterschied könnte ganz verschwinden, wenn die spektrale Verteilungsdichte der — wegen ihrer geringen Masse weitaus am stärksten wirkenden — Elektronenoszillatoren in dem in Frage kommenden Frequenzgebiete mit kleiner werdender Frequenz bereits merklich abnähme. Das ist an sich, da selbst bei der höchsten von Nernst und Wulf angegebenen Temperatur $T = 1773$ die für $x = 2{,}5$ sich ergebende Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{2\pi \cdot c}{w_0} = \frac{h \cdot c}{x \cdot k \cdot T} = \frac{6{,}5 \cdot 3 \cdot 10^{-1}}{2{,}5 \cdot 1{,}3 \cdot 1800} \approx 3{,}3 \cdot 10^{-4}$$

noch im Ultraroten liegt, gar nicht unwahrscheinlich. Die Größe des Zusatzgliedes läßt sich allerdings hier ohne weiteres nicht einmal abschätzen.

Ferner ist seine Abhängigkeit von der Temperatur vorläufig unbestimmt, während Nernst und Wulf sie gemäß dem Wienschen Verschiebungsgesetze festlegten. Es ist kaum anzunehmen, daß dieses Gesetz bei der aus der Wechselwirkung zwischen Oszillatoren und Strahlung folgenden Änderung der Planckschen Formel erhalten bleibt. Hauptsächlich spricht dagegen die Abhängigkeit dieser Wirkung von der Anzahl der vorhandenen Oszillatoren eines gegebenen Frequenzbereichs. Daraus folgt aber keineswegs, daß die nach Nernst und Wulf vorhandene Abweichung der Beobachtungsergebnisse vom Planckschen Gesetz sich durch das dargelegte Verhalten der Oszillatoren nicht erklären ließe. Einiges in der Nernstschen Arbeit spricht sogar für die Annahme, daß auch das Verschiebungsgesetz nicht gültig sei.[1])

1) Erstens: Die mehrfachen Widersprüche, die sich aus dem Wienschen Verschiebungsgesetze zwischen den verschiedensten Messungen ergeben. Vgl. Nernst u. Wulf, a. a. O., S. 305, 309, 311, 314 oben, 315 Mitte, 317 oben; vgl. dazu die Bemerkungen von W. Nernst, S. 329 unten u. S. 330 Mitte. Zweitens: Der Umstand, „daß gerade

b) Beziehungen zum Kirchhoffschen Gesetz.

Noch einschneidender werden die Folgerungen, zu denen das Ergebnis der vorliegenden Arbeit zwingt, wenn man einen Schritt weiter ins Allgemeine zum Kirchhoffschen Gesetz geht. In einem nur von „Wärmestrahlern" derselben gegebnen Temperatur umschlossenen Vakuum darf es, wenn dieses Gesetz gelten soll, nur eine, unbedingt stabile und von der Beschaffenheit der Wände des Hohlraums unabhängige Verteilung der Strahlungsenergie auf das Spektrum geben. Denkt man sich aber in einen solchen Hohlraum einen unserer Oszillatoren hineingebracht, so muß er diese Energieverteilung in einer von seiner Eigenfrequenz, deren Intensität er verstärkt, abhängigen Weise ändern, gleichgültig, ob seine eigne Temperatur (Energie) der Temperatur der Strahlung entspricht oder nicht. Die Energieverteilung hängt folglich von Art und Zahl der im Vakuum oder an seinen Wänden befindlichen Oszillatoren ab. Mit dem Kirchhoffschen Gesetz ist das nur unter der Voraussetzung vereinbar, daß der Oszillator kein eigentlicher Wärmestrahler sei. Und in der Tat ist es wohl ausgeschlossen, die oben dargelegte, nicht ganz einfache Wirkung eines Oszillators auf das Strahlungsfeld unter die drei Begriffe: Zerstreuung oder Reflexion, Absorption und nur von der Eigentemperatur abhängige Emission restlos unterordnen, wie es bei einem Wärmestrahler der Fall sein müßte.

Damit ist das Kirchhoffsche Gesetz formal gerettet. Sucht man aber nach Wärmestrahlern, für die es gilt, so sind deren, wie mir scheint, nur zwei denkbar, erstens Körper, die überhaupt keine Oszillatoren der hier betrachteten Art enthalten, und zweitens solche, in denen die für die Wirkung dieser Oszillatoren maßgebenden Größen, wie Anzahl, Frequenz und Lage, von vornherein so geregelt sind, daß die Störungen der normalen Energieverteilung durch die einzelnen Oszillatoren sich bei jeder Temperatur gegenseitig aufheben. Es ist zum mindesten äußerst fraglich, ob es unter den wirklichen Körpern auch nur einen der einen oder andern Art gibt, vorausgesetzt,

---

Isothermen offenbar besonders regelmäßiges Material geliefert haben", obwohl „Isochromaten an sich für genauer als Isothermen" gelten. S. 321 Mitte. Die Konstante $c \cdot h/k$, auf die bei Nernst alles ankommt, ist dabei auch unabhängig vom Wienschen Gesetz bestimmt. Vgl. S. 300 a. a. O.

daß der Plancksche Oszillator überhaupt ein angemessenes Bild wirklicher elementarer Strahlungszentren ist. In diesem Fall muß wohl jede von wirklichen Körpern ausgehende Strahlung zum, wenn auch geringen, Teil als eine Art Fluoreszenzstrahlung aufgefaßt werden.

c) Beziehungen zum zweiten Hauptsatz der Wärmelehre.

Wie steht es nun mit dem allgemeinsten Satze, dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. Es sei wieder ein vollkommen luftleerer Hohlraum von vollkommen reflektierenden Wänden umschlossen und erfüllt von Strahlung der unbedingt stabilen, dem Maximum der Entropie entsprechenden Energieverteilung. Bringt man einen Oszillator — dessen Eigenfrequenz nicht gerade im Maximum der Strahlungsintensität liegen möge — in diesen Raum, so stört er das Gleichgewicht der Strahlung, setzt also ihre Entropie herab. Folglich muß seine eigne Entropie in mindestens dem gleichen Maße wachsen. Die in hinreichend langer Zeit schließlich entstehende Entropieabnahme der Strahlung ist aber dem Volumen des Hohlraums proportional und wächst mit diesem über alle Grenzen. Die Entropiezunahme des Oszillators ist dagegen jedenfalls beschränkt, da seine Energie nicht unendlich werden kann. Der Grund des Widerspruchs kann nur in der Annahme vollkommen spiegelnder Wände liegen. Er verschwindet, sobald man an ihrer Stelle atomistisch aus freien und gebundenen Elektronen und Ionen in beliebiger Zusammensetzung aufgebaute Wände sich vorstellt. Keine solche Wand kann als bloßer Strahlungsspiegel gedacht werden. Die freien Teilchen setzen dauernd einen Teil der von der Strahlung entnommenen Energie in Energie ihrer Wärmebewegung um und strahlen sie bei ihren Stößen in veränderter Form wieder aus. Die in Oszillatoren gebundenen Elektronen und Ionen wirken in der im Vorhergehenden beschriebenen Weise. Der eine nachträglich hineingebrachte Oszillator hat auf die Energieverteilung nur seinen ganz bescheidenen Einfluß, der, wie es sein muß, um so geringer wird, je weiter die Wände des Hohlraums auseinander rücken, und je mehr andere Elementarstrahler auf ihnen infolgedessen mit ihm zusammenwirken. Ein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz ist also nicht zu befürchten.

Aber wie ist die Strahlungsentropie bestimmt? Während nach Plancks Strahlungstheorie der einzelne Oszillator nur auf die Strahlung seiner Eigenfrequenz und nur zerstreuend wirkt[1]), trägt er nach der hier vertretenen Anschauung auch zu der Verteilung der Gesamtenergie auf die einzelnen Frequenzen in der oben beschriebenen Weise bei. Damit ist auch an diesem zweiten wichtigsten Schritt der Strahlung zum Entropiemaximum ein in sich irreversibler[2]) Elementarvorgang beteiligt, und es kann daher kaum mehr gestattet sein, die Bestimmung der Strahlungsentropie als Funktion der spektralen Energieverteilung auf bloße Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu gründen, wie es nach der bisherigen Anschauung möglich war. Für die praktische Berechnung der Hohlraumstrahlung werden die bekannten Ausdrücke der Strahlungsentropie ihre Bedeutung voraussichtlich ebenso behalten, wie die mit ihnen verknüpften Strahlungsgesetze, die natürlich nur verhältnismäßig geringe Änderungen erfahren können. Um so größer ist aber die grundsätzliche Bedeutung der Frage, deren Antwort allerdings noch ganz im Dunkeln liegt.

---

1) Planck, a. a. O., S. 220.

2) Die Grundgleichungen der Elektrodynamik gestatten zwar, wie Planck a. a. O. S. 181 betont, die direkte zeitliche Umkehr jedes Vorganges. Das gilt aber nicht für die spezielle Lösung der aus ihnen folgenden Wellengleichung durch *retardierte* Potentiale, die als allein mit dem Kausalitätsprinzip verträglich allgemein vorausgesetzt wird. Vgl. W. Ritz, Physik. Zeitschr. 10. S. 323, 224. 1909.

(Eingegangen März 1921.)

3. *Über die Beeinflussung des Funkenpotentials in Luft durch geringe Verunreinigungen*[1]; *von Edgar Meyer.*

§ 1. Bestimmt man bei konstantem, vermindertem Druck das Funkenpotential in gut getrockneter Luft, die in einem Glasgefäße eingeschlossen ist, so zeigen die Messungen über einen längeren Zeitraum (1—8 Tage) keine Konstanz. Änderungen des Funkenpotentials von 20—30 Volt können leicht beobachtet werden, und zwar findet man meistens, aber keineswegs immer, einen Anstieg des Funkenpotentials mit der Zeit. Es sieht also so aus, als ob die Luft bei längerem Stehen im Glasgefäße irgendwie durch Verunreinigungen verändert würde, und daß diese auftretenden Beimengungen einen sehr großen Einfluß auf das Funkenpotential ausüben. Derartige Beobachtungen wurden schon früher veröffentlicht[2]); in der vorliegenden Arbeit handelt es sich darum, diese Erscheinung genauer zu verfolgen, sowie die Natur der in Betracht kommenden Verunreinigungen festzustellen.

§ 2. Die *Versuchsanordnung* zur Bestimmung des Funkenpotentials war die gleiche, wie sie früher[3]) angewendet worden war; es mag daher genügen, hier auf die ältere Arbeit zu verweisen. Die einzigen Unterschiede bestanden in folgendem. In der Potentiometerschaltung trat jetzt an Stelle der städtischen Zentrale B_1 (vgl. Fig. 1 a. a. O.) eine Akkumulatorenbatterie großer Kapazität von 100 Volt; statt des Galvanometers nach Paschen wurde ein solches von Keiser und Schmidt (Berlin) mit einer Empfindlichkeit von $5{,}3 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil (Doppelmillimeter, 230 cm Skalenabstand, innerer Widerstand 10^4 Ohm) verwandt. Die Evakuierung erfolgte

1) Vgl. die vorläufigen Mitteilungen: Edgar Meyer, Arch. de Genève (5), 1. S. 242. 1919; (5), 2. S. 259. 1920.

2) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919 in § 17.

3) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919. § 6—8.

nicht mehr durch eine Gaedesche Ölstiefelpumpe, sondern durch eine rotierende Kapselpumpe von Gaede.

Es sei betont, daß die Funkenstrecke genau dieselbe war wie a. a. O., daß also der Funkenübergang zwischen ebenen, parallelen Elektroden im homogenen elektrischen Felde beobachtet wurde. Die Funkenlänge betrug immer, falls es nicht besonders erwähnt wird, 4,93 mm. Das Millivoltmeter von Siemens & Halske zur Messung der Spannungen war durch Vergleich mit dem Normalelement geeicht.

Vermittelst der verwandten Meßmethode läßt sich das Funkenpotential in einem Gase exakt auf 1 bis höchstens 2 Volt bestimmen. Diese Genauigkeit, die von den früheren Beobachtern bei Funkenpotentialmessungen bei weitem nicht erreicht wurde, war für die folgenden Untersuchungen notwendig.

Auch wenn die Funkenstrecke mit einem $RaBr_2$-Präparat (5 mg) durchstrahlt war, was durchweg geschah, konnten noch kleine Verzögerungen von 1—3 Volt beobachtet werden. Als Funkenpotential wurde immer der *niedrigste* beobachtete Wert angesprochen, bei welchem auch der stoßweise Ausschlag des Galvanometers am kleinsten war.[1])

§ 3. In Fig. 1 ist der Teil der Versuchsanordnung dargestellt, der dazu diente, die Luft in das Entladegefäß einzulassen. R_1 ist ein Rohr, das auf eine Länge von 20 cm mit festem KOH zur Absorption des Kohlendioxydes beschickt war; es enthält ebenso wie die Röhren R_3, R_4, R_6, R_7, R_8 und R_9 an den Enden Glaswollepfropfen. R_2 ist zur Abhaltung von Staub mit Glaswolle auf eine Länge von 12 cm gefüllt. R_3 (50 cm lang), R_6, R_7 (5 cm lang), R_8 und R_9 enthalten P_2O_5. In R_4 befindet sich zur Absorption von Quecksilberdampf zwischen den begrenzenden Glaswollepfropfen entweder echtes Blattgold allein oder aber aufeinanderfolgende Schichten von Blattgold, Kupferspänen, Schwefel, Kupferspänen und wieder Blattgold. Das kleine Ansatzrohr R_{10} enthält einige

1) Bei Funken, die durch die Verzögerung erst bei etwas höheren Potentialen entstehen, verhalten sich die übergehenden Elektrizitätsmengen sehr nahe wie die kleinen ganzen Zahlen 2 : 3 : 4, wenn diejenige beim kleinsten Potential = 1 gesetzt wird. Auf diese Erscheinung soll in einer demnächst in diesen Annalen erscheinenden Arbeit ausführlicher eingegangen werden.

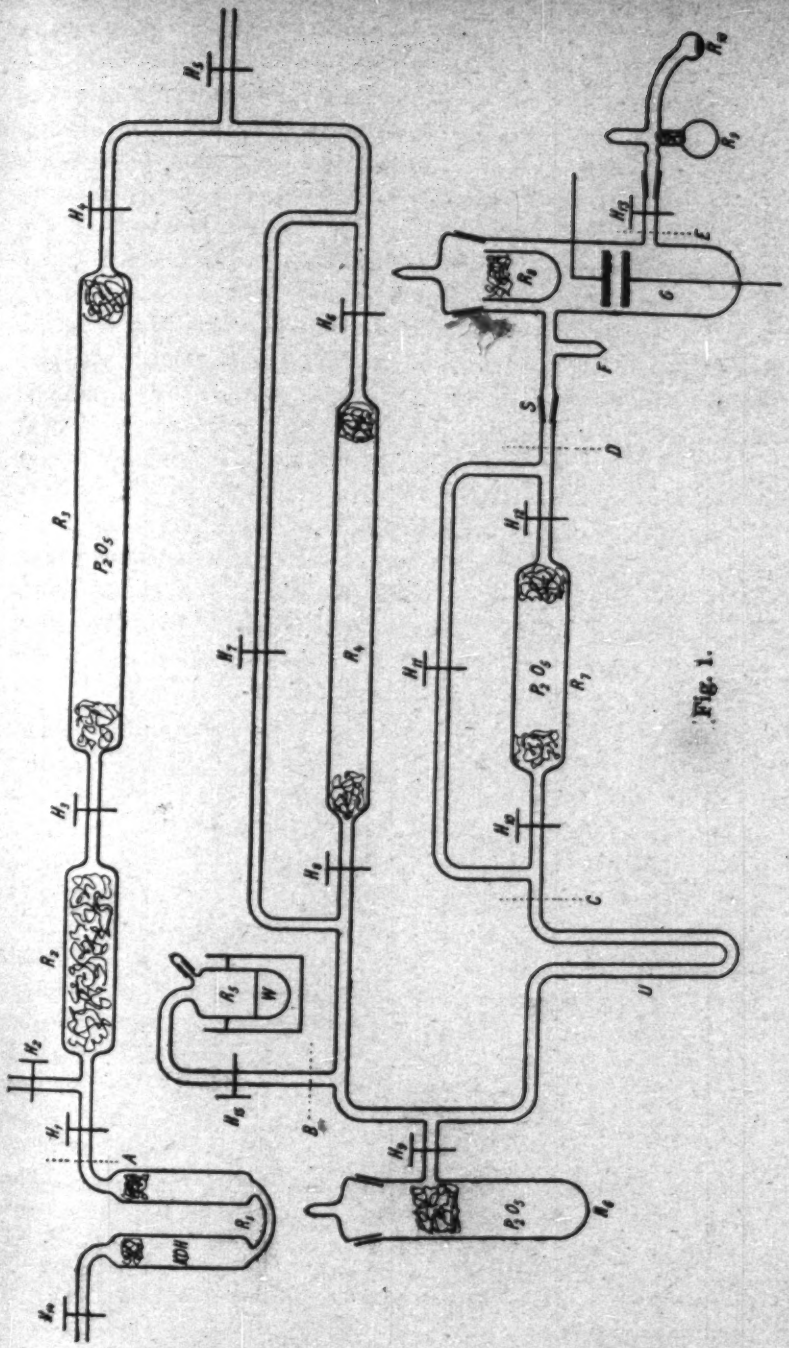

H_1
H_2
H_3
H_4
H_5
H_6
H_7
H_8
H_9
H_{10}
H_{11}
H_{12}
R_1
P_2O_5
R_2
R_3
R_4
R_5
R_6
R_7
R_8
R_9
R_{10}
KOH
W
A
B
C
D
E
F
G
S
U

Fig. 1.

Tropfen Quecksilber. Das Rohr R_8, in dem sich etwas ausgekochtes, destilliertes Wasser befindet, steht selber in einem größeren Gefäß mit Wasser. Dieses Wasserbad enthält einen durch einen Elektromotor angetriebenen Rührer, die Temperatur kann verändert und mit einem Thermometer gemessen werden. Parallel den Röhren R_4 und R_7 verlaufen Nebenleitungen, die gestatten, die Röhren R_4 und R_7 aus der Anordnung auszuschalten. Die Buchstaben H in der Figur bedeuten Glashähne, ihre spezielle Verwendung wird später genauer angegeben. G ist das Entladegefäß, es enthält die Funkenstrecke, wie das schematisch in der Figur angedeutet ist. U stellt ein U-förmig gebogenes Glasrohr dar, das auf die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, auf — 80° C oder auf + 80° C gebracht werden kann. Das letztere geschieht in einem Wasserbad, dessen Temperatur durch einen Thermoregulatur konstant gehalten wird. An den Hahn H_5 setzt das früher (a. a. O.) beschriebene Mc Leodsche Manometer an, das den Druck *ohne* Volumänderung der ganzen Apparatur zu messen gestattet. Durchweg waren nur Glasverbindungen vorhanden. Die Hähne und die gezeichneten Schliffe wurden mit gutem Gummifett[1]) geschmiert, die Elektroden in G waren mit weißem Siegellack eingekittet. Die Temperatur des Entladegefäßes G wurde auf 0,1° C abgelesen.

Die zur Untersuchung dienende Luft wurde der freien Atmosphäre entnommen und dem Hahn H_{14} bzw. H_1 durch einen sauberen, neuen Gummischlauch von draußen zugeführt (es war also keine Laboratoriumsluft). Besondere Kontrollversuche hatten ergeben, daß durch das Durchleiten der Luft durch den Gummischlauch keine Änderungen des Funkenpotentials auftreten.

§ 4. Um zu zeigen, wie sich das Funkenpotential mit der Zeit ändert, soll eine längere Beobachtungsreihe angeführt werden, die, an ein und demselben Gasinhalte ausgeführt, sich über etwa 33 Tage erstreckte.

Für diese Messung war die allgemeine Versuchsanordnung der Fig. 1 wie folgt spezialisiert. Das Rohr R_1 war bei A abgeschnitten. Die Luft wurde also direkt dem Hahn H_1 zugeführt und war daher nicht von CO_2 befreit. Ferner ist bei

1) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig 1905. S. 24.

B das ganze Rohr R_5 sowie der zwischen C und D befindliche Teil der Apparatur wegzudenken. Weiterhin befand sich das P_2O_5-Gefäß R_3 *nicht* in dem Entladegefäß G, das bei E zugeschmolzen war. Der Hahn H_7 war immer offen, während H_6 und H_8 dauernd geschlossen blieben, so daß also die Röhre R_4 *nicht* als Quecksilberdampffalle wirken konnte.

Nachdem die Elektroden der Funkenstrecke frisch abgeschmirgelt waren, wurde die Apparatur bis auf etwa 0,2 bis 0,3 mm Hg ausgepumpt und dann langsam frische, trockene, staubfreie, atmosphärische Luft durch die 35 cm lange P_2O_5-Schicht des Rohres R_3 bis zu Atmosphärendruck eingelassen. Dieses wurde viermal wiederholt und dann der Druck eingestellt, bei dem beobachtet werden sollte. Darauf wurde Hahn H_4 geschlossen, während H_9 zuerst offen blieb. Die Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse. t bedeutet die Zeit in Tagen, Stunden, Minuten von der ersten Messung an, p ist der am Mc Leod-Manometer gemessene Druck in mm Hg, T die Temperatur des Entladegefäßes G, σ die aus beiden Angaben berechnete Dichte der Luft im Entladegefäß, V_s der gemessene Wert des Funkenpotentials in Volt.

Da die Luft sich in einer abgeschlossenen Glasapparatur befand, so hätte die Dichte konstant sein sollen. In der Tab. 1 sind aber geringe Dichteänderungen auch dann zu bemerken, falls das U-Rohr sich auf Zimmertemperatur befindet. Diese Dichteschwankungen dürften einmal durch nicht konstante Temperatur der ausgedehnten Glasapparatur und durch geringe Abgabe bzw. Adsorption der Luft durch die Glaswände bedingt sein, andererseits aber dürften sie auch zum Teil durch Meßfehler in den p-Werten (Genauigkeit etwa 3—5 Promille) vorgetäuscht sein.

§ 5. Um das Resultat der angeführten Meßreihe besser übersehen zu können, ist es zweckmäßiger, nicht die Werte von V_s selbst zu betrachten, sondern ihre Differenzen gegen solche Werte V_T, die sich auf einen „Normalzustand" des Gases beziehen. Als solche Normalwerte V_T können die früher von mir[1]) bestimmten Funkenpotentiale in Luft dienen, weil sich damals gezeigt hatte, daß bei der verwandten Methode der jedesmaligen frischen Füllung mit Luft gut reproduzierbare

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919. Fig. 4, Kurve 1 und Tab. 3.

Tabelle 1.

(Versuch vom 12. I. bis 14. II. 1920.)

t d	t h	t m	p	T	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
0	0	0	3,24	16,0	5205	428	427	+ 1	H_2 auf, also *mit* P_2O_5 *verbunden.*
0	5	35	3,23	15,5	5197	421	427	− 6	
0	20	45	3,24	16,0	5205	427	427	± 0	
1	21	25	3,24	16,0	5205	430	427	+ 3	
2	21	35	3,25	16,1	5220	433	428	+ 5	
3	21	0	3,25	15,2	5238	438	428	+10	
4	21	50	3,20	12,5	5204	440	427	+13	Nun nach $4^d\ 22^h\ 0^m$ H_2 zu, also *von* P_2O_5 *abgeschaltet.*
5	22	55	3,17	11,2	5180	432	426	+ 6	
6	21	45	3,23	14,2	5223	427	428	− 1	
7	22	15	3,20	13,7	5183	422	426	− 4	
8	21	5	3,23	14,9	5210	420	427	− 7	Nach $8^d\ 21^h\ 25^m$ H_2 wieder auf, also *wieder mit* P_2O_5 *verbunden.*
8	21	40	3,23	15,4	5202	420	427	− 7	
9	21	35	3,21	15,0	5178	434	426	+ 8	
10	21	10	3,23	15,4	5202	437	427	+10	Nach $10^d\ 21^h\ 25^m$ H_2 wieder zu, *also von* P_2O_5 *abgeschaltet.*
11	22	35	3,18	12,5	5171	429	426	+ 3	
12	22	40	3,17	10,8	5188	426	426	± 0	
13	21	20	3,17	13,1	5147	421	425	− 4	
14	21	5	3,21	14,0	5195	419	427	− 8	Nach $14^d\ 21^h\ 20^m$ H_2 wieder auf, also *wieder mit* P_2O_5 *verbunden.*
15	21	20	3,20	14,9	5162	432	425	+ 7	Nach $15^d\ 22^h\ 20^m$ wird das U-Rohr auf eine Temperatur von 75—87° C gebracht u. dauernd darauf gehalten.
15	22	35	3,24	16,9	5192	429	427	+ 2	
16	0	5	3,24	17,2	5183	429	426	+ 3	
16	6	25	3,23	14,9	5210	436	427	+ 9	
16	21	20	3,24	16,6	5196	434	427	+ 7	
17	21	0	3,22	16,1	5173	437	426	+11	Nach $17^d\ 21^h\ 20^m$ wird H_2 geschlossen, also Apparatur von P_2O_5 *abgeschaltet,* aber dauernd weiter erwärmt.
18	21	15	3,22	14,5	5203	428	427	+ 1	
19	22	30	3,27	20,0	5185	419	426	− 7	Nach $19^d\ 23^h\ 0^m$ H_2 wieder auf, also mit P_2O_5 verbunden. Dauernd weiter erwärmt.
20	20	55	3,29	22,8	5164	428	426	+ 2	Nach $20^d\ 21^h\ 0^m$ das U-Rohr wieder auf Zimmertemperatur.
21	21	5	3,22	17,9	5139	432	425	+ 7	
22	20	55	3,23	17,4	5163	434	425	+ 9	
23	20	55	3,20	16,8	5128	435	424	+11	
24	20	55	3,20	16,4	5137	436	425	+11	Nach $24^d\ 21^h\ 40^m$ wird das U-Rohr in flüssigen Sauerstoff gebracht und so dauernd auf ungefähr − 183° C gekühlt.
24	22	20	3,02	17,6	4824	426	414	+12	
25	0	10	3,02	18,6	4808	429	414	+15	
25	3	50	3,01	18,0	4804	430	414	+16	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

t d	h	m	p	T	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
25	10	50	3,02	15,3	4864	436	415	+21	
25	20	30	3,02	14,0	4888	439	416	+23	
26	21	40	3,01	12,0	4907	440	417	+23	Nach $26^d\ 21^h\ 50^m$ wird H_2 geschlossen, *also von* P_2O_5 *abgeschaltet*, aber das U-Rohr dauernd weiter gekühlt.
26	22	50	2,97[1])	12,2	4838	439	415	+24	
27	9	40	3,03	11,0	4955	443	418	+25	
27	20	50	2,98[1])	13,6	4830	438	414	+24	Nach $27^d\ 21^h\ 10^m$ wird die Kühlung mit flüssigem Sauerstoff fortgenommen. H_2 bleibt geschlossen.
27	21	16	3,61	14,1	5837	432	450	−18	
27	21	34	3,40	14,2	5498	429	438	− 9	
27	21	54	3,38	14,7	5456	426	437	−11	Nach $27^d\ 23^h\ 30^m$ H_2 kurze Zeit zum Druckausgleich geöffnet.
27	23	35	3,21	15,6	5165	417	426	− 9	
28	4	15	3,23	19,0	5138	418	425	− 7	
28	21	30	3,16	15,1	5093	419	423	− 4	Nach $28^d\ 22^h\ 2^m$ U-Rohr wieder in flüss. Sauerstoff; dauernd gekühlt.
28	22	5	2,85	16,0	4578	398	406	− 8	
28	22	27	2,84	16,0	4562	399	405	− 6	
29	0	5	2,87	16,7	4599	409	406	+ 3	
29	3	50	2,89	16,2	4643	419	408	+11	Nach $29^d\ 4^h\ 56^m$ U-Rohr wieder auf Zimmertemperatur.
29	4	57,5				415	(429)	(−14)	Hier ist p nicht gemessen, die $(V_s - V_T)$ können daher nur angenähert angegeben werden.
29	4	58				418	(429)	(−11)	
29	4	59	3,26	15,9	5242	420	429	− 9	
29	5	18	3,21	15,7	5165	417	426	− 9	
29	6	5	3,19	15,7	5132	416	424	− 8	
29	8	20	3,19	15,2	5141	417	425	− 8	
29	21	0	3,20	15,6	5150	418	425	− 7	
30	21	0	3,18	15,2	5125	418	424	− 6	Nach $30^d\ 21^h\ 35^m$ H_2 geöffnet, also wieder *mit* P_2O_5 *verbunden*.
31	21	10	3,19	16,0	5124	429	424	+ 5	
32	21	40	3,16	13,2	5126	436	424	+12	

Werte des Funkenpotentials erhalten werden. Da das Funkenpotential eine Funktion der Gas*dichte* ist, so müssen natürlich die den V_s entsprechenden V_T-Werte bei derselben Dichte den alten Versuchen entnommen werden. Diese V_T-Werte sind auch in Tab. 1 angegeben. $(V_s - V_T)$ stellt dann die merkwürdigen zu untersuchenden Funkenpotentialänderungen in Volt dar, die der Gasinhalt mit der Zeit zeigt, und zwar unabhängig von kleineren Änderungen der Dichte. Mit anderen

1) Der verhältnismäßig große Druckunterschied gegen den vorhergehenden Versuch rührt daher, daß bei der Kühlung flüssiger Sauerstoff nachgefüllt wurde.

Worten: $(V_s - V_T)$ ist die Differenz des gemessenen Funkenpotentials gegen ein solches Funkenpotential, das erhalten würde, wenn der verwendete Gasinhalt bei der beobachteten Dichte ganz aus Luft vom „Normalzustand" bestände.

In Tab. 2 sind zum Vergleich die früher bestimmten Funkenpotentiale V_T in Volt als Funktion der Dichte aufgeführt. Diese Werte beziehen sich ebenfalls auf eine Funkenlänge von 4,98 mm. p bedeutet den Druck in mm Hg, σ die Gasdichte, welche unter der Annahme einer mittleren Temperatur der alten Messungen von 21,5° C berechnet ist. Zwischen den Werten der Tab. 2 wurden die Werte für V_T der Tab. 1 graphisch interpoliert.

Tabelle 2.

p	$\sigma \cdot 10^9$	V_T
2,75	4334	397
3,00	4728	411
3,25	5122	424
3,50	5516	439
3,75	5910	453
4,00	6305	467

§ 6. Das Ergebnis der Tab. 1 ist in Fig. 2 graphisch dargestellt[1]); hier, wie auch in den anderen Figuren sind die beobachteten Werte einfach durch gerade Linien miteinander verbunden.

Die Betrachtung der Fig. 2 lehrt folgendes. Es zeigt sich, daß das erste beobachtete Funkenpotential ($t = 0$) auf + 1 Volt mit den alten Messungen übereinstimmt. Das kommt daher, weil die Füllung mit Luft nach der früheren Methode ausgeführt ist, und dieses Ergebnis beweist wieder, daß die alten Funkenpotentiale wirklich als reproduzierbare Normalwerte angesehen werden können.

Weiter bemerkt man verhältnismäßig große Schwankungen der $(V_s - V_T)$, die maximal bei diesem Versuche 48 Volt betragen. Aber diese Schwankungen sind keineswegs willkürlicher, sondern ganz systematischer Art. Ist die Apparatur mit dem P_2O_5-Rohr R_6 verbunden, so erfolgt ein Ansteigen von $(V_s - V_T)$, dagegen tritt ein Abfall ein, sobald das P_2O_5-

1) In dieser und den folgenden Figuren soll immer bedeuten: $\pm$ P_2O_5 An- bzw. Abschalten des P_2O_5, $\pm$ fl. O_2 Kühlung des U-Rohres mit flüssigem Sauerstoff bzw. Erwärmung auf Zimmertemperatur.

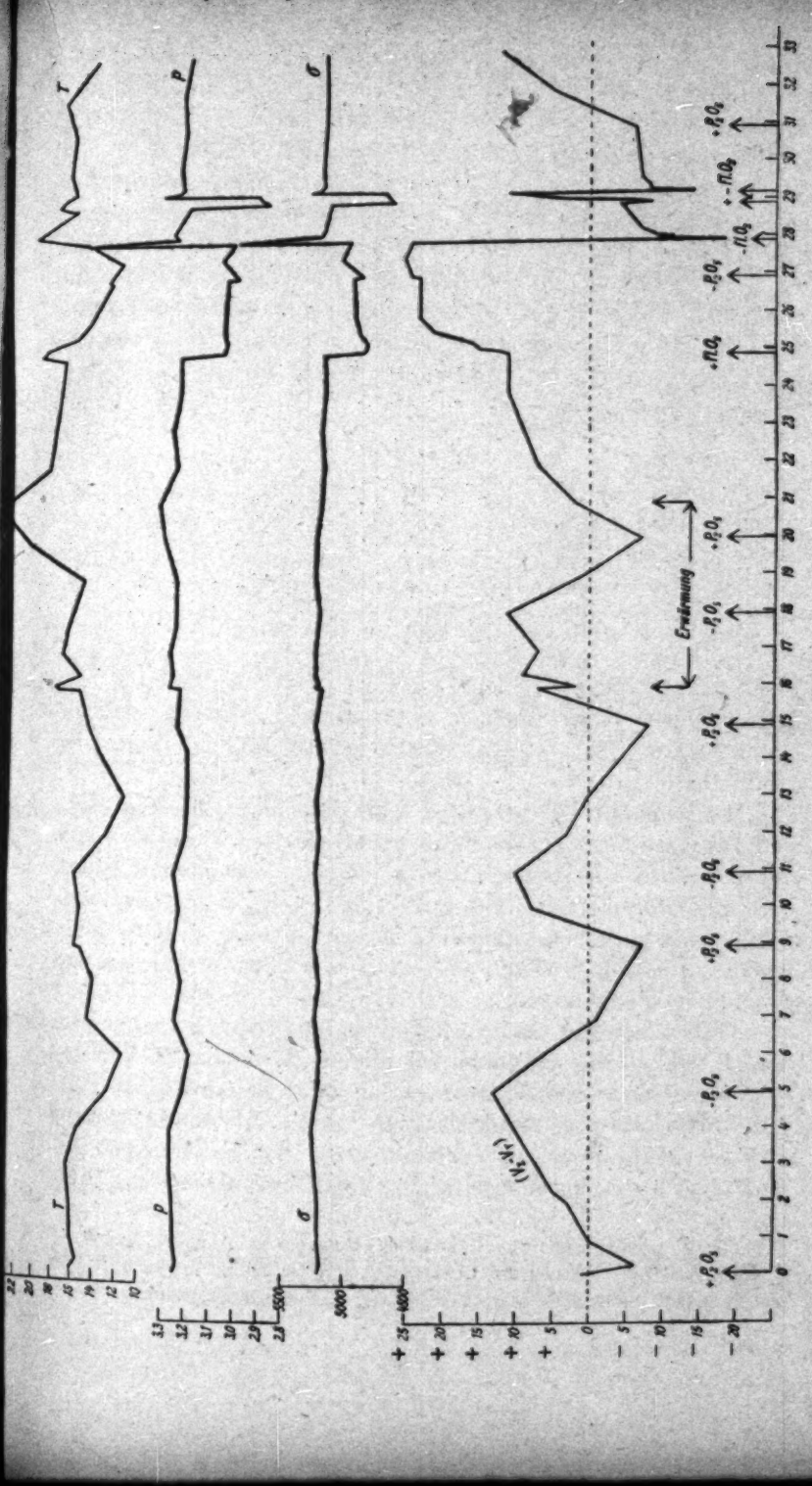


Fig. 2.

Rohr abgeschaltet wird. Das erste Intervall (von $t = 0$ bis $t = 4^d\ 21^h\ 50^m$) zeigt insofern etwas Besonderes, als bei angeschaltetem P_2O_5-Rohr der Anstieg erst nach Durchlaufen eines Minimums erfolgt.

Die Erwärmung des U-Rohres auf 75—87° C während eines Zeitraumes von $4^d\ 22^h\ 40^m$ ergibt keine prinzipiellen Änderungen. Das einzig Bemerkenswerte ist, daß anfänglich nach Beginn der Erwärmung eine zeitweise Abnahme von $(V_x - V_T)$ eintritt. Auch scheint der Anstieg bei Erwärmung (von $t = 19^d\ 22^h\ 30^m$ bis $t = 20^d\ 20^h\ 55^m$ etwa 0,4 Volt pro Stunde) *langsamer* zu erfolgen als bei kaltem U-Rohr (vgl. die Anstiege zwischen $t = 8^d\ 21^h\ 5^m$ bis $t = 9^d\ 21^h\ 35^m$ und zwischen $t = 14^d\ 21^h\ 5^m$ bis $t = 15^d\ 21^h\ 20^m$ je etwa 0,6 Volt pro Stunde). Der Abfall mit abgeschaltetem P_2O_5 scheint dagegen bei der Erwärmung des U-Rohres *schneller* zu erfolgen als ohne Erwärmung (vgl. den Abfall von $t = 17^d\ 21^h\ 0^m$ bis $t = 19^d\ 22^h\ 30^m$ etwa 0,4 Volt pro Stunde mit dem Abfall zwischen $t = 4^d\ 21^h\ 50^m$ bis $t = 8^d\ 21^h\ 5^m$ und dem zwischen $t = 10^d\ 21^h\ 10^m$ bis $t = 14^d\ 21^h\ 5^m$ von je etwa 0,2 Volt pro Stunde).

Die Abkühlung des U-Rohres auf die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (oder auch mit fester CO_2 auf — 80° C) bewirkt ein noch stärkeres Ansteigen des Funkenpotentials als die Verbindung mit P_2O_5. Sehr beachtenswert erscheint dann folgendes. Wird die Kühlung durch flüssigen Sauerstoff fortgenommen und das U-Rohr direkt hinterher durch Eintauchen in ein Wasserbad auf Zimmertemperatur gebracht, so wird ein sofortiger starker Abfall und ein darauf wieder folgender Anstieg von $(V_x - V_T)$ beobachtet. Zu beachten ist hierbei, daß dieser Anstieg auch bei abgeschaltetem P_2O_5 eintritt.

§ 7. Ähnliche Versuche, wie der in § 4 ausführlich angeführte, wurden mehrere angestellt; alle ergaben genau dasselbe Resultat, allerdings mit einer gewissen Einschränkung. Es wurde nämlich auch beobachtet, daß das Funkenpotential zuerst nach einer frischen Luftfüllung bei *abgeschaltetem* P_2O_5 einen ähnlichen Verlauf aufweisen kann, wie der am Anfang von Fig. 2 (von $t = 0$ bis $t = 4^d\ 21^h\ 50^m$), um dann nach Verbindung mit dem P_2O_5-Rohr dasselbe Verhalten wie sonst zu

zeigen. In Tab. 8 ist ein Beispiel eines derartigen Versuches enthalten, der unter ganz analogen Bedingungen wie der vom 12. I. bis 14. II. 1920 angestellt wurde. Fig. 8 gibt die graphische Darstellung.

Es kann auch vorkommen, daß bei angeschaltetem P_2O_5 beim Beginn eines Versuches ($V_s - V_T$) sofort ansteigt ohne das Minimum zu durchlaufen (Beispiel in Fig. 4).

Tabelle 8.

(Versuch vom 24. XII. 1919 bis 12. I. 1920.)

t d	t h	t m	p	T	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
0	0	0	3,25	16,2	5216	425	428	− 3	Elektroden frisch geschmirgelt.
0	22	40	3,21	12,5	5220	419	428	− 9	4mal gespült mit frischer Luft.
1	23	0	3,18	11,7	5188	421	427	− 6	H_2 zu, also *von* P_2O_5 *abgeschaltet.*
2	22	30	3,18	10,3	5213	421	427	− 6	
4	23	5	3,25	13,3	5272	430	430	± 0	
5	22	35	3,27	14,6	5279	436	430	+ 6	
6	22	30	3,30	15,1	5318	439	431	+ 8	
7	22	15	3,30	12,5	5366	438	433	+ 5	
8	23	40	3,24	11,2	5294	437	430	+ 7	Nach $8^d\ 23^h\ 50^m$ wird H_2 geöffnet, *also mit* P_2O_5 *verbunden.*
9	0	10	3,12	11,8	5086	421	423	− 2	
9	3	10	3,14	11,0	5136	414	425	−11	
9	21	45	3,14	11,0	5136	426	425	+ 1	
10	22	30	3,13	10,0	5135	431	424	+ 7	
11	21	35	3,16	11,6	5155	432	425	+ 7	
12	21	40	3,17	13,0	5147	432	425	+ 7	
13	21	30	3,14	11,0	5136	436	425	+11	
14	4	30	3,19	15,0	5141	430	425	+ 5	
14	22	0	3,19	13,8	5166	433	426	+ 7	Nun sofort H_2 zu, also *von* P_2O_5 *abgeschlossen.*
14	22	25	3,20	14,9	5162	432	425	+ 7	
15	2	45	3,20	14,6	5166	435	426	+ 9	Wert unsicher, wahrscheinlich 4 Volt zu hoch.[1])
16	4	15	3,21	16,9	5140	421	425	− 4	
16	21	55	3,15	12,7	5119	420	424	− 4	Nach $16^d\ 22^h\ 10^m$ H_2 wieder auf, also *wieder mit* P_2O_5 *verbunden.*
17	22	15	3,13	10,3	5131	438	424	+14	
18	21	55	3,18	14,6	5134	435	424	+11	

1) Vor diesem Versuch war ein Funken übergegangen, ohne daß die Blockkapazität eingeschaltet war. Das bewirkt immer eine Funkenpotentialerhöhung, ohne daß eine Druckänderung meßbar wäre.

§ 8. Bekanntlich zeigt das Funkenpotential als Funktion der Dichte einen minimalen Wert, der das Minimumpotential genannt wird. Es wurde untersucht, ob auch die gleichen

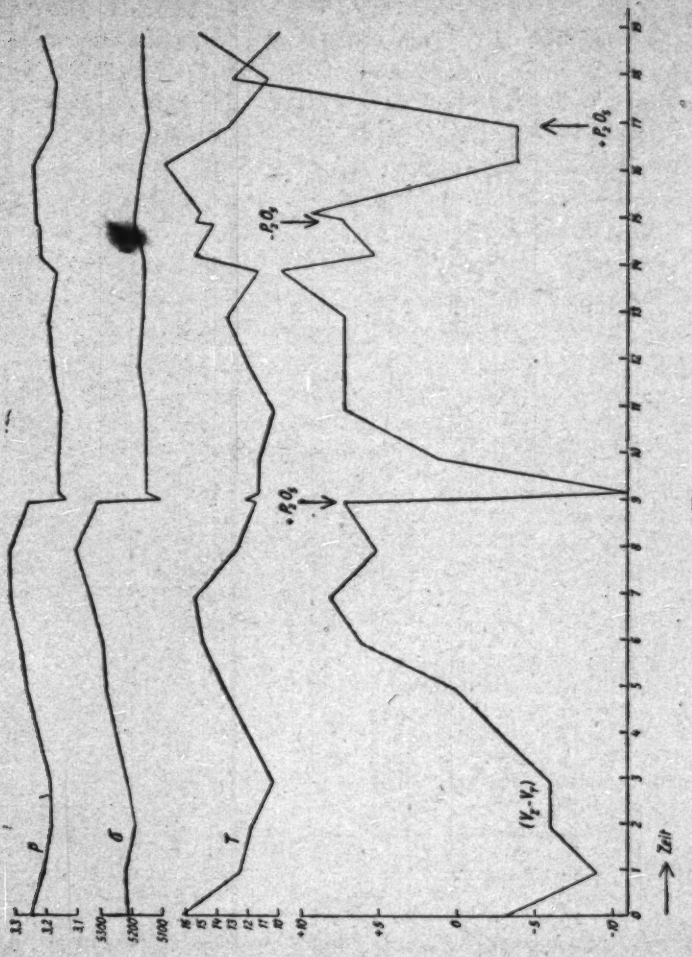


Fig. 3.

Änderungen des Funkenpotentials unterhalb des Minimumpotentials auftreten. Das ist in der Tat der Fall. Das Resultat eines Versuches ist in Fig. 4 dargestellt, wo gleichzeitig auch die Kurven für p, T und σ eingezeichnet sind.

§ 9. Es erhebt sich nun die Frage, wodurch diese merkwürdigen Änderungen des Funkenpotentials ihre Erklärung

finden. Dazu sollen zuerst einige Erklärungsmöglichkeiten ausgeschlossen werden.

§ 10. Eine einfache Temperaturabhängigkeit ist nicht zu konstatieren. Die Werte von $(V_s - V_T)$ verlaufen allerdings scheinbar parallel der Temperatur des Entladegefäßes (vgl.

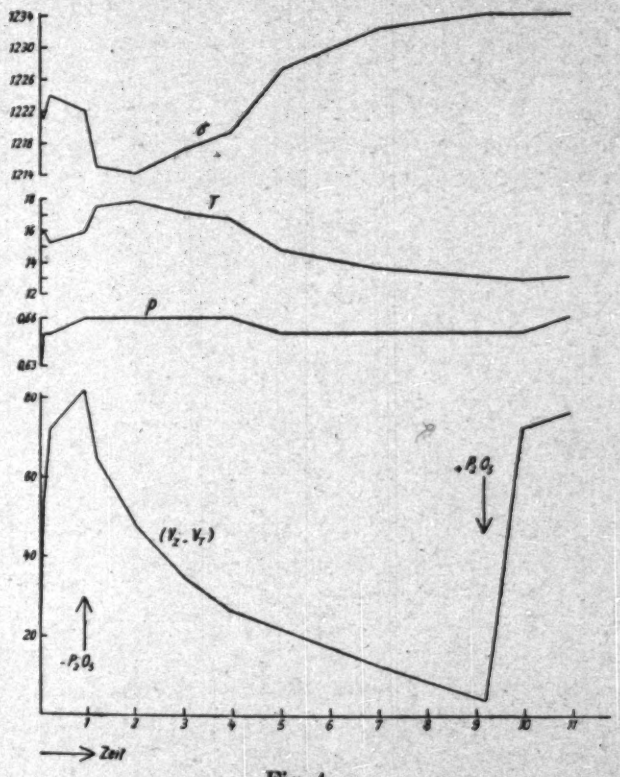


Fig. 4.

z. B. den Anfang von Fig. 3), doch ist das nur dann in mehr oder weniger ausgesprochener Weise der Fall, wenn eine frische Luftfüllung noch nicht längere Zeit mit P_2O_5 in Verbindung gestanden hat. Im allgemeinen trifft aber diese Parallelität *nicht* zu (vgl. Fig. 2).

§ 11. Das gleiche gilt für den Einfluß des Druckes oder besser der Dichte. Während ein ungefähr gleichsinniges Verlaufen von $(V_s - V_T)$ mit σ bei dem Versuch der Fig. 8 bis

$t = 8^d\ 23^h\ 40^m$, bis wohin das P_2O_5-Rohr abgeschaltet war, zu erkennen ist, ist weiterhin etwas Derartiges nicht mehr zu beobachten, ebenso wie während des ganzen Verlaufes des in Fig. 2 dargestellten Versuches.

Ein weiterer Beweis dafür, daß die Dichteänderung nicht die primäre Ursache der Funkenpotentialänderung ist, kann in folgendem gesehen werden. Bei dem Versuch der Tab. 1 war zur Zeit $t = 24^d\ 20^h\ 55^m$ $(V_s - V_T) = +11$. Nach 45^m wurde das U-Rohr mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Trotzdem die dadurch bedingte Dichteänderung

$$\Delta\sigma \cdot 10^9 = 313 \quad (\Delta p = 0{,}18\ \text{mm})$$

betrug, wurde doch zur Zeit $t = 24^d\ 22^h\ 20^m$, also 40^m nach dem Kühlen, ein nur um 1 Volt größerer Wert von $(V_s - V_T)$ gefunden. Derartiges wurde oft beobachtet, als Beleg sei noch ein Beispiel gegeben:

Datum	t	p	T	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
27.II.1920	$10^h\ 0^m$ a.m.	3,24	13,0	5260	430	429	+ 1	
	$10^h\ 4^m$ a.m.							U-Rohr im flüssig. O_2
	$10^h\ 8^m$ a.m.	2,88	13,0	4676	411	409	+ 2	Später dann noch länger. Einwirkung der Kühlung:
28.II.1920	$11^h\ 0'$ p m.	2,94	11,2	4804	443	413	+ 30	

§ 12. Man könnte ferner zur Erklärung an eine eventuelle Änderung der Elektrodenoberfläche denken. Daß etwas Derartiges aber nicht in Frage kommt, geht aus vielen Versuchen hervor, die ergaben, daß nach frischer Füllung das anfängliche Minimum vorhanden ist, gleichgültig, ob die Elektroden kurz vorher geschmirgelt sind oder aber schon längere Zeit zu Experimenten gedient haben.

§ 13. Ferner konnte auch nachgewiesen werden, daß nicht etwa der vorhandene Quecksilberdampf die Änderungen des Funkenpotentials bedingt. So wurde genau derselbe Verlauf in den Versuchen konstatiert, wenn in der Versuchsanordnung (vgl. Fig. 1) Hahn H_7 geschlossen, dafür aber H_6 und H_8 geöffnet waren, so daß also die Quecksilberdampffalle wirken konnte. Dieses Ergebnis wurde nicht geändert, gleichgültig, ob sich in dem Rohre R_4 nur echtes Blattgold befand oder aber die erwähnten aufeinander folgenden Schichten von echtem Blattgold, Kupferspänen usw. Auch war noch in einem

besonderen Versuche die Apparatur vom Hahn H_3 an bis zu der Abschmelzstelle E neu hergestellt und sehr sorgfältig gereinigt worden[1]), so daß sicherlich hinter der Quecksilberdampffalle *kein* Quecksilberdampf vorhanden war; das Ergebnis war wieder dasselbe.

Da in dem Versuche des § 4 durch die Kühlung des U-Rohres auf — 183° C der Hg-Dampf von dem Entladegefäß G sicherlich abgehalten wird, so wurde noch ein Kontrollversuch ausgeführt, bei dem auch bei Kühlung von U in dem Entladerohr G bestimmt Hg-Dampf vorhanden war. Zu diesem Zwecke enthielt dann das kleine Ansatzrohr F (Fig. 1), das sich zwischen U und G in einem Abstande von nur 4 cm von G befand, etwas Hg. Das Ergebnis wurde in keiner Weise dadurch geändert.

Die angeführten Versuche beweisen sicher, daß der Hg-Dampf nicht die gesuchte Ursache sein kann.

§ 14. Längere Zeit bestand der Verdacht, daß eventuell die systematischen Änderungen des Funkenpotentials auf Phosphortrioxyd (P_4O_6) zurückzuführen seien. Phosphortrioxyd ist nämlich immer dem käuflichen P_2O_5 als Verunreinigung beigemischt, und mit solchem P_2O_5 war das Rohr R_3 beschickt. Um so mehr lag dieser Verdacht nahe, als bekanntlich Schenck[2]) und seine Schüler nachgewiesen haben, daß die Ionisation der Phosphorluft sowie die der Luft über P_2O_5 auf die ionisierende Wirkung des P_4O_6 zurückzuführen ist. Aber auch diese Hypothese läßt sich durch die Versuche widerlegen.

Da im allgemeinen bei Kommunikation der Apparatur mit dem P_2O_5-Rohr ein Anstieg des Funkenpotentials erfolgt, so wäre nach dieser Hypothese das Vorhandensein von P_4O_6-Dampf in dem Entladegefäß die Ursache höherer Funkenpotentiale. Nun ist aber bekannt, daß P_4O_6 an der Luft bei 75° C zu P_2O_5 verbrennt.[3]) Wenn also in dem Versuche des

---

1) Für Beihilfe bei diesem Versuche bin ich Frl. Dr. Stücklen zu großem Danke verpflichtet.

2) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, Ber. Deutsch. Chem. Gesell. 39. S. 1506. 1906.

3) Vgl. K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorgan. Experimentalchemie. Braunschweig 1918. S. 248.

§ 4 das U-Rohr auf etwa 80° C erwärmt war, so hätte dadurch zum mindesten teilweise der P_4O_6-Dampf bei seiner Diffusion aus dem Rohre R_6 in das Entladegefäß G zerstört werden und folglich ein Abfall des Funkenpotentials eintreten müssen. Wie der Versuch zeigt, ist das aber nicht der Fall, es tritt zwar ein verlangsamtes Ansteigen des Funkenpotentials ein, aber keineswegs im ganzen ein Abfall.[1])

Die Kühlung des U-Rohres auf — 183° C entscheidet aber dann ganz gegen die P_4O_6-Hypothese. Denn da der Schmelzpunkt des P_4O_6 bei + 22,5° C liegt, so ist anzunehmen, daß durch diese Kühlung die Diffusion von P_4O_6 in das Entladegefäß verhindert wird, eine Annahme, die durch die Beobachtung von Schenck (a. a. O.) gestützt ist, daß die Ionisation der Luft über P_4O_6 schon bei einer Temperatur von etwa — 80° C im Verhältnis 8:1 herabgesetzt wird. Es hätte also bei Kühlung des U-Rohres das Funkenpotential sinken, nach Aufhebung der Kühlung aber durch das stärkere Verdampfen des Kondensates wieder ansteigen müssen. Wie aber der Versuch lehrt (vgl. Fig. 2) ist genau das Gegenteil der Fall.

§ 15. Als letzte Erklärungsmöglichkeit bleibt dann noch der Wasserdampf übrig, der beim Anschalten des P_2O_5 durch dieses absorbiert, nach Abschalten des Trockenrohres aber sich eventuell von den Glaswänden der Apparatur wieder neu entwickeln würde. Schon früher[2]) habe ich gezeigt, daß durch geringe Feuchtigkeit das Funkenpotential in Luft stark erhöht wird. Die in einem abgeschlossenen Glasgefäße beobachteten Änderungen des Funkenpotentials wurden aber damals mit folgender Begründung nicht auf den Wasserdampfgehalt zurückgeführt (a. a. O., S. 310): „Trotzdem scheint es mir nicht sehr wahrscheinlich, daß in den übrigen Versuchen die Erhöhung des Funkenpotentials auf Feuchtigkeit zurückzuführen ist, denn das Funkenpotential der im Entladegefäß stehenden trockenen Luft nimmt auch dann mit der Zeit zu, falls das Gefäß sehr gut durch Auspumpen und nachhaltiges Spülen mit entfeuchteter Luft getrocknet ist, so daß an eine Wasserdampfabgabe von den Gefäßwänden her kaum gedacht werden kann."

1) Über den ersten Abfall sofort nach dem Erwärmen vgl. später in § 22.

2) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919 in § 19.

Ein weiterer Grund für die Ablehnung des Wasserdampfes wurde damals in folgendem gefunden. Es wurde als wahrscheinlich vermutet, daß das Funkenpotential in Luft sich ebenso wie das normale Kathodengefälle verhält, also in schwach feuchter Luft *kleiner*[1]), in stark feuchter Luft dagegen *größer*[2]) ist als in ganz trockener Luft. Da nun früher eine Erniedrigung des Funkenpotentials durch feuchter werdende Luft nicht beobachtet worden war, so schien eine Erklärung durch den Feuchtigkeitsgehalt unmöglich.

Endgültig war aber damals die Wasserdampfhypothese nicht zurückgewiesen worden, denn es wurde gesagt (a. a. O., S. 311): „Eindeutig ist aber jedenfalls durch diese Versuche und Überlegungen der Einfluß des Wasserdampfes noch nicht geklärt. Es sollen baldigst Versuche unternommen werden, um die Wirkung sehr geringer Feuchtigkeitsgrade zu untersuchen."

Diese neuen Versuche, die zu einer Aufklärung führen, sollen nun beschrieben werden.

§ 16. Verhältnismäßig stärker feuchte Luft zeigt sowohl unterhalb wie auch oberhalb des Minimumpotentials eine Erhöhung des Funkenpotentials. Zur Ausführung dieser Versuche war bei B (Fig. 1) das in § 9 beschriebene, mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllte Rohr R_5 angeblasen; der in Fig. 1 zwischen C und D sowie hinter E gezeichnete Teil der Apparatur war nicht vorhanden, ebenso der P_2O_5-Behälter R_8. Ein Beispiel eines Versuches *oberhalb* des Minimumpotentiales ist in Tab. 4 gegeben.

Ein Versuchsbeispiel für Drucke *unterhalb* des Minimumpotentials ist in Tab. 5 angegeben.

Beide Versuche zeigen übereinstimmend, daß in der Luft enthaltene Feuchtigkeit das Funkenpotential sowohl oberhalb wie auch unterhalb des Minimumpotentials sehr beträchtlich heraufsetzt. Dabei kann der vorhandene Feuchtigkeitsgehalt nicht sehr groß gewesen sein. Denn während des kurzen Öffnens von Hahn H_{15} hat sich die ganze Apparatur sicherlich nicht bis zum Sättigungsdrucke des Wassers W[3]) in R_5 füllen können, und weiter wurde ja auch vor jeder Messung mindestens ein-

1) E. Warburg, Wied. Ann. **31**. S. 559. 1887.
2) J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. London **63**. S. 356. 1898.
3) Das Wasser W hatte hier Zimmertemperatur.

Tabelle 4.

Beobachtungsjournal vom 16. I. 1919. Temperatur 17,4° C. Im allgemeinen vom P_2O_5-Rohr abgeschlossen.

Nachdem die Apparatur über Nacht gut evakuiert in Verbindung mit dem P_2O_5-Rohr gestanden hatte, wurde 5mal mit trockener Luft gespült.

p	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
3,85	6155	460	462	− 2	Danach 1mal mit trockener Luft gespült.
3,65	5836	442	450	− 8	Wieder einmal gespült.
3,74	5979	450	455	− 5	Nun gut evakuiert, dann Hahn H_{15} *zum Einlassen von Wasserdampf* etwa 0,5 Sek. geöffnet, dann 1mal mit trockener Luft bis Atmosphärendruck gefüllt, darauf Druck eingestellt.
3,25	5195	499	427	+72	Darauf 1mal gespült.
4,72	7546	520	509	+11	Nun die Apparatur gut ausgepumpt etwa 2 Stunden in Verbindung mit P_2O_5, dann 1mal gespült.
3,61	5771	440	448	− 8	Darauf 5mal gespült.
3,56	5691	440	445	− 5	Wieder 5mal gespült.
3,75	5995	450	456	− 6	Gut evakuiert, dann *zum Einlassen von Wasserdampf* Hahn H_{15} ganz kurz geöffnet und 1mal gespült.
3,97	6347	489	468	+21	Darauf 1mal gespült.
3,73	5963	462	455	+ 7	Nun wieder gut evakuiert, dann 45″ in Verbindung mit P_2O_5 darauf 1mal gespült.
3,95	6314	461	467	− 6	

Tabelle 5.

Beobachtungsjournal vom 17. I. 1919. Vom P_2O_5 immer abgeschaltet.

Nachdem die Apparatur gut ausgepumpt war, wird *zum Einlassen von Wasserdampf* der Hahn H_{15} kurz (etwa $^1/_4$ Sek.) geöffnet. Darauf zuerst einmal mit trockener Luft von Atmosphärendruck gefüllt und dann der Druck $p = 1{,}01$ mm Hg eingestellt.

p	t	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
1,01	18,4	1609	397	327	+70	Nun 5mal mit trockener Luft gespült.
1,12	„	1785	331	326	+ 5	Hierauf 1mal ebenso gespült.
1,16	„	1848	331	326	+ 5	Ebenso.
0,84	„	1338	339	334	+ 5	Nun wieder gut evakuiert, *H_{15} kurz geöffnet*, darauf 1mal gespült mit trockener Luft.
1,03	17,8	1645	409	327	+82	Danach 1mal mit trockener Luft gespült.
0,66	„	1054	379	356	+23	Ebenso
0,79	„	1263	348	336	+12	Ebenso
0,93	„	1486	333	329	+ 4	

mal die ganze Apparatur mit trockener Luft bis Atmosphärendruck aufgefüllt, dann evakuiert (auf 0,2—0,3 mm) und darauf erst wieder mit trockener Luft der gewünschte Druck eingestellt.

§ 17. Wenn es aber möglich sein sollte, die gesamten Versuchsergebnisse in allen Einzelheiten durch den Wasserdampfgehalt zu erklären, so müßte das Funkenpotential als Funktion des Wasserdampfgehaltes unbedingt ein Minimum aufweisen, so wie es schon früher[1]) in Analogie zu dem normalen Kathodengefälle vermutet wurde. Denn z. B. die ersten Minima in den Figg. 2 und 3 bei angeschlossenem bzw. bei abgeschaltetem P_2O_5 lassen sich nur dann deuten.

Durch direkte Versuche konnte nun nachgewiesen werden, daß wirklich diese komplizierte Abhängigkeit des Funkenpotentials vom Wasserdampfgehalt besteht. Die Anordnung war folgende. Das Rohr R_1 (Fig. 1) war nicht vorhanden, bei B sowie E abgeschmolzen. Der P_2O_5-Behälter R_3 war aus G entfernt, zwischen C und D befand sich jetzt der in Fig. 1 gezeichnete Teil, was aber hier nur den Zweck hatte, ein P_2O_5-Rohr (R_7) näher am Gefäß G zu haben. Nachdem die Apparatur mit trockener, frischer Luft von draußen gefüllt war, wurde das Entladerohr G von dem Schliff S abgenommen, in den Ansatz F einige Tropfen Wasser gebracht, darauf G schnell wieder bei S angesetzt und sodann das Wasser in F von außen her durch ein Gemisch von Alkohol und fester CO_2 auf -80^0 C gebracht. Hierauf wurde bei geöffneten Hähnen H_9, H_{10}, H_{11} und H_{12} die Apparatur auf den Anfangsdruck ausgepumpt und die erste Funkenpotentialmessung gemacht. Darauf wird die Kühlung von dem Ansatzrohr F fortgenommen, das Wasser verdampft daher jetzt und wird allmählich wieder durch das P_2O_5 absorbiert. Während dieses Vorganges werden dauernd die Funkenpotentiale gemessen. Die Tab. 6 gibt die Ergebnisse eines derartigen Versuches.

Der gefundene Verlauf von $(V_s - V_T)$ als Funktion der Zeit ist in Fig. 5 dargestellt. Der Punkt für $t = 0$ entspricht wohl etwa einem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, wie er sich einstellt, wenn atmosphärische Luft langsam durch das lange P_2O_5-Rohr R_3 hindurchströmt, und nicht etwa dem Dampfdruck über Eis von -80^0 C, der sich nach der Formel von

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919 in § 19.

Tabelle 6.

(Versuche vom 30. IV. bis 1. V. 1920.)

t h	m	p	$(p-p_L)$	$(p-p_L)'$	T	$\sigma \cdot 10^6$	V_s	V_T	(V_s-V_T)	Bemerkungen
										In F Eis von $-80°$C. Immer mit P_2O_5 verbunden.
0	0	2,94			14,4	4750	409	412	− 3	Nach 6m die Kühlung von F fortgenommen.
0	11	3,57	0,63	0,63	14,5	5768	609	448	+161	
0	23	3,17	0,23	0,23	14,5	5122	500	424	+ 76	
0	39	2,98	0,04	0,06	14,3	4819	421	414	+ 7	
0	56	2,96	0,02	0,03	14,2	4787	410	413	− 3	
1	5	2,97	0,03	0,02	14,2	4803	408	414	− 6	
1	20	2,95	0,01	0,015	14,3	4771	404	412	− 8	
1	36	2,97	0,02	0,01	14,2	4803	404	414	− 10	
1	58	2,96	0,01	0,007	14,3	4787	405	413	− 8	
2	21	2,96	0,01	0,005	14,2	4787	406	413	− 7	
2	56	2,95	0,00	0,003	14,1	4771	409	412	− 3	
3	44	2,96	0,01	0,002	14,1	4787	411	413	− 2	
6	22	2,95	0,00	0,000	14,0	4775	419	413	+ 6	
23	56	2,99[1])		0,000	15,0	4823	439	414	+ 25	

Nernst[2]) zu etwa 0,001 mm Hg ergibt. Denn zur Einstellung auf diesen tiefen Partialdruck hätte die Zeit wegen der langsamen Diffusionsgeschwindigkeit bei weitem nicht gereicht.

Von $t = 11^m$ an nimmt die Feuchtigkeit von ihrem höchsten Wert mit wachsender Zeit ab. Man bemerkt das sehr ausgesprochene Minimum, welches also aussagt, daß sowohl bei trockener als auch bei feuchter Luft das Funkenpotential höher liegt als bei einer mittleren Feuchtigkeit. Es ist also damit die früher ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die Luft sich in bezug auf den Feuchtigkeitsgehalt beim Funkenpotential genau so verhält wie bei dem normalen Kathodengefälle.

§ 18. Aus den Ergebnissen des Versuches von § 17 kann auch, wenigstens ungefähr, der quantitative Zusammenhang

1) Es ist unklar, worauf diese Druckerhöhung am folgenden Tage zurückzuführen ist (Abgabe von adsorbierter Luft durch die Glaswände?).

2) W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Gesell. 12. S. 565. 1910.

zwischen dem Funkenpotential in Luft und dem beigemengten Partialdruck des Wasserdampfes abgeleitet werden. Dazu wird angenommen, daß der Druck der *trockenen* Luft während des Versuches $p_L = 2{,}94$ bis $2{,}95$ mm Hg beträgt. Die Differenzen $(p - p_L)$ in Tab. 6 würden also die jeweiligen absoluten Feuchtigkeiten in der Apparatur darstellen. Diese Werte

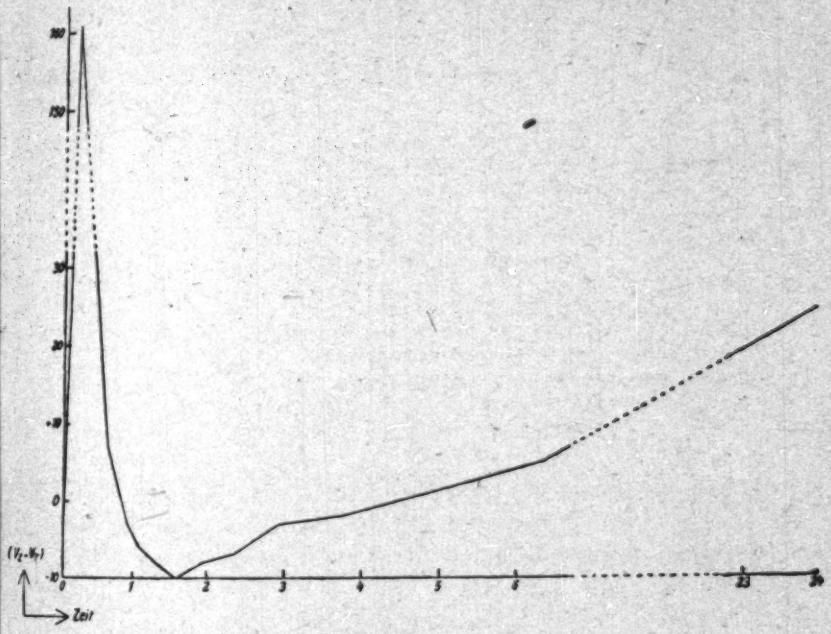


Fig. 5.

sind natürlich verhältnismäßig ungenau, da sich erstens der Druck beim Beginn des Versuches ziemlich schnell ändert, und zweitens bei den kleinen Differenzen die Fehler in der Druckmessung stark ins Gewicht fallen. Um diese Fehler in etwa auszugleichen, wurden die Werte $(p - p_L)$ als Funktion der Zeit aufgezeichnet und graphisch ausgeglichen. Die Kolonne $(p - p_L)'$ in Tab. 6 gibt diese ausgeglichenen Werte. Als weitere Fehlerquelle kommt hinzu, daß diese Wasserdampfdrucke $(p - p_L)'$ vielleicht nicht in dem Entladegefäß vorhanden sind, da wegen der Kürze der Zeiten (besonders bei den ersten Messungen) kein Diffusionsgleichgewicht bestanden haben mag. Es sind deswegen diese Dampftensionen als *obere*

Grenzwerte aufzufassen. In Fig. 6 ist dann das Funkenpotential V_s sowie $(V_s - V_T)$ als Funktion von $(p - p_L)'$ angegeben.

Man sieht aus Fig. 6, wie mit geringem Wasserdampfgehalt das Funkenpotential V_s beträchtlich abnimmt, um bei größerer Feuchtigkeit wieder anzusteigen. Das Minimum liegt

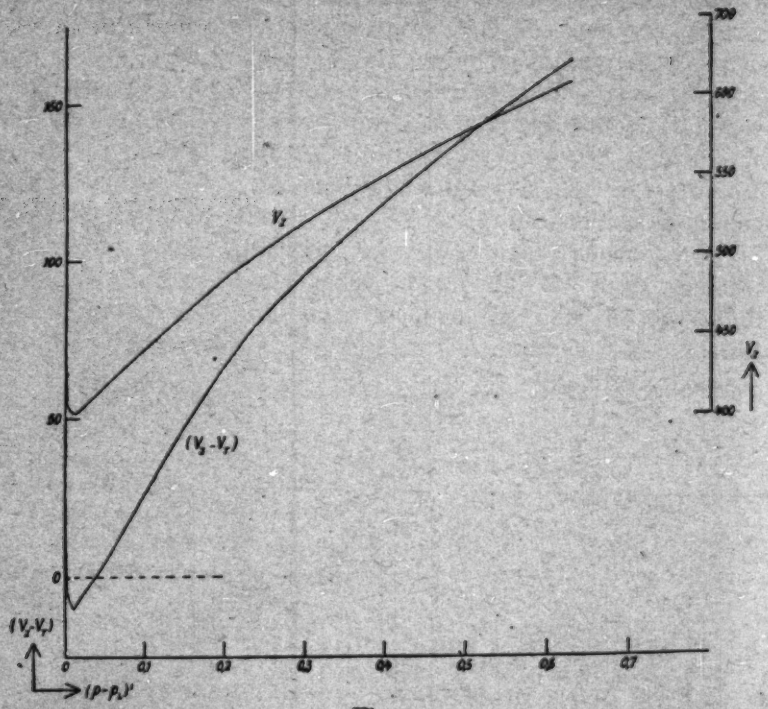


Fig. 6.

bei einem Partialdruck von etwa $e = 0{,}01$ bis $0{,}02$ mm Hg. Es ist klar, daß die Genauigkeit des in Fig. 6 dargestellten Resultates nicht sehr groß ist, der Größenordnung nach dürfte es aber richtig sein. Ein zweiter analoger Versuch ergab recht gut übereinstimmende Resultate.

§ 19. Um durch ein direktes Experiment nachzuweisen, daß die beschriebenen spontanen Änderungen des Funkenpotentials in einer abgeschlossenen Glasapparatur wirklich auf Änderungen des Wasserdampfgehaltes zurückzuführen sind, wurde von folgender Überlegung ausgegangen. In § 6 wurde

gezeigt, daß $(V_s - V_T)$ stark abnimmt, wenn das U-Rohr nach vorheriger Kühlung auf $-188°$ C oder $-80°$ C wieder auf Zimmertemperatur gebracht wird. Nach der Wasserdampfhypothese wäre das so zu deuten: Während der genügend langen Kühlung wird Wasserdampf in dem U-Rohr kondensiert, nach Verdampfung bei Zimmertemperatur diffundiert er in das Entladegefäß und ändert dort das Funkenpotential je nach seinem Partialdruck. Diffundiert nun allmählich immer mehr Wasserdampf in das Entladegefäß hinein, so sollte $(V_s - V_T)$ zuerst herunter gehen, um dann wieder anzusteigen, wenn die Feuchtigkeit größer wie etwa $e = 0{,}02$ mm Hg geworden ist. Würde man aber zwischen dem U-Rohr und dem Entladegefäß ein P_2O_5-Rohr einschalten, so dürften diese Änderungen nicht eintreten, $(V_s - V_T)$ sollte konstant bleiben. Die Ausführung solcher Versuche bestätigte das. Die Anordnung dazu ist in Fig. 1 gegeben, wenn man sich die Rohre R_1, R_4 und R_8 fortdenkt und bei B sowie bei E Abschmelzstellen annimmt. Tab. 7 enthält als Beispiel ein solches Versuchsprotokoll.

Tabelle 7.

(Versuche vom 15. IV. bis 21. IV. 1920.)

d	t h	m	p	T	$\sigma \cdot 10^6$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
									4mal gespült mit frischer Luft. Hähne H_9, H_{10}, H_{11}, H_{12} auf, also mit P_2O_5 verbunden.
0	0	0	3,28	14,0	5309	430	431	−1	
0	7	25	3,28	13,1	5326	429	432	−3	
0	22	55	3,30	14,0	5341	437	432	+5	Bei $t = 0^d\ 23^h\ 0^m$ U-Rohr auf $-183°$ C. Bei $t = 0^d\ 23^h\ 45^m$ Hähne H_9, H_{10}, H_{12} zu, also von P_2O_5 abgeschlossen.
1	7	35	3,17	13,6	5135	427	425	+2	
1	22	15	3,18	14,0	5146	425	425	±0	
2	8	0	3,18	13,8	5151	429	425	+4	
2	12	10	3,16[1])	13,9	5114	424	424	±0	
2	23	25	3,21	14,0	5196	429	427	+2	Bei $t = 2^d\ 23^h\ 28^m$ die Kühlung fort. Also das verdampfende Kondensat geht durch den Hahn H_{11} nach G.
2	23	31	3,87	14,1	6258	457	465	−8	
2	23	41				456			
2	23	57				450			

1) Diese Druckänderungen rühren daher, daß das U-Rohr mehr oder weniger in den allmählich verdampfenden flüssigen Sauerstoff eintaucht.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

t d	h	m	p	T	$\sigma \cdot 10^9$	V_s	V_T	$(V_s - V_T)$	Bemerkungen
3	0	16	3,56	14,4	5752	449	447	+2	
3	0	47	3,54	14,6	5715	446	446	±0	
3	1	35	3,54[1])	14,8	5711	444	446	−2	Bei $t = 3^d\ 1^h\ 38^m$ Kühlung wieder angesetzt.
3	11	40	3,19	14,0	5162	421	425	−4	
3	22	45	3,19	13,9	5162	426	425	+1	
4	7	19	3,17	14,1	5126	428	424	+4	Bei $t = 4^d\ 7^h\ 22^m$ Hähne H_{10} u. H_{12} auf, H_{11} zu; Kühlung fort. Das verdampfende Kondensat muß jetzt durch das P_2O_5-Rohr R_1 nach G diffundieren.
4	7	29	3,66	14,2	5919	458	453	+5	
4	7	38				449			
4	7	50	3,50	14,3	5660	448	444	+4	
4	8	20	3,50	14,5	5655	448	444	+4	
4	9	1	3,49	14,8	5630	448	443	+5	
4	9	40	3,48[1])	14,8	5614	448	443	+5	Bei $t = 4^d\ 9^h\ 48^m$ Kühlung wieder angesetzt. Bei $t = 4^d\ 9^h\ 58^m$ H_{10} und H_{12} geschlossen, H_{11} geöffnet.
5	0	35	3,15	14,9	5082	428	423	+5	
5	7	10	3,18	15,0	5130	428	424	+4	Nun bei $t = 5^d\ 7^h\ 15^m$ Kühlung wieder fort, das verdampfende Kondensat diffundiert wieder durch H_{11}.
5	7	17	3,65	15,1	5884	450	452	−2	
5	7	28	3,60	15,1	5803	442	449	−7	
5	8	8	3,55	15,0	5727	441	447	−6	
5	9	19	3,53	15,1	5690	441	445	−4	
5	23	10	3,52[1])	14,9	5679	441	445	−4	

Der Inhalt der Tab. 7 ist in Fig. 7 dargestellt. (Die Abszisseneinheit während der Erwärmungsperioden ist hier, ebenso wie in Fig. 8, auf das 48fache vergrößert.) Man bemerkt, daß nach der *ersten* Wegnahme der Kühlung, wenn also das verdampfende Kondensat direkt durch Hahn H_{11} in das Entladegefäß diffundiert, die Werte $(V_s - V_T)$ stark abnehmen, ein Minimum und darauf ein Maximum erreichen. Dieses zweite Maximum mit der folgenden Abnahme dürfte sehr wahrscheinlich durch eine Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes zu erklären sein, indem ein Teil des freigewordenen

1) Nach Wegnahme der Kühlung sind die Drucke dauernd höher als der Anfangsdruck $p = 3{,}28$. Der Grund ist, daß Hahn H_9 *nach* Ansetzen der ersten Kühlung geschlossen wurde und dann immer geschlossen blieb.

Wasserdampfes durch die Glaswände adsorbiert wird (P_2O_5 ist abgeschlossen!). Dafür spricht erstens, daß der Druck p (vgl. die mitgezeichnete Druckkurve[1]) in Fig. 7) nach Erwärmung von U bis $p = 3{,}87$ mm ansteigt, um dann von selbst (denn das P_2O_5 ist abgeschaltet) auf den konstanten Wert $p = 3{,}54$ zu fallen, und zweitens, daß bei erneut ein-

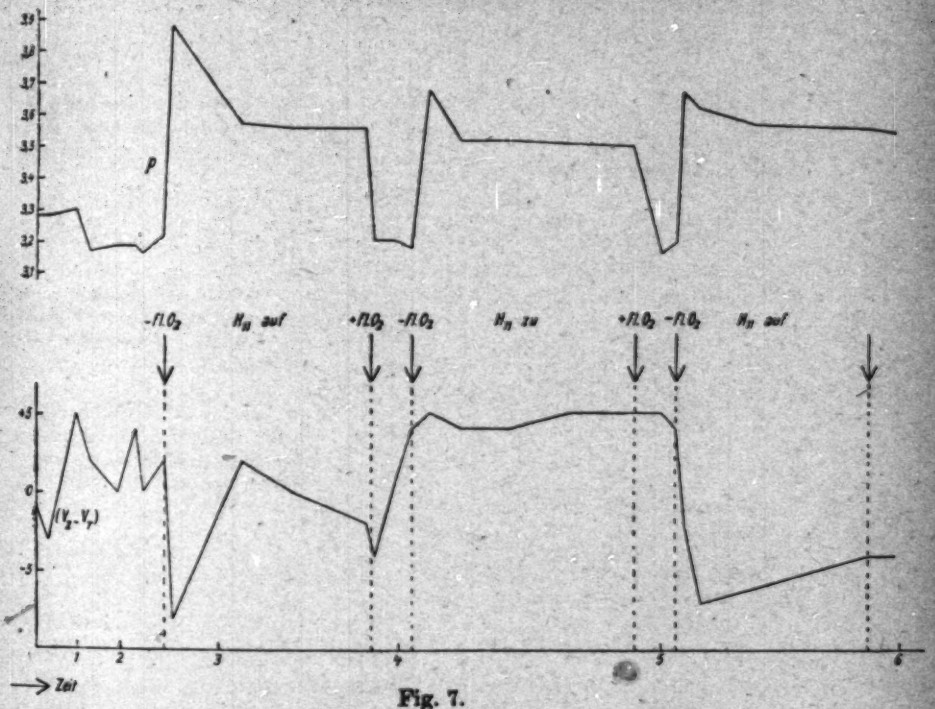


Fig. 7.

setzender Kühlung, also bei wieder abnehmendem Wasserdampfgehalt, $(V_s - V_T)$ zuerst stetig weiter fällt.

Bei der zweiten Erwärmung des U-Rohres auf Zimmertemperatur, wenn also das verdampfende Kondensat auf seinem Wege zu dem Entladegefäß durch das P_2O_5-Rohr R_7 hindurch muß, ist der Verlauf der $(V_s - V_T)$-Werte ganz anders; $(V_s - V_T)$ bleibt wirklich auf ± 1 Volt konstant, ebenso wie während des nun folgenden Kühlprozesses.

1) In Fig. 7 ist einfach die p- und nicht die σ-Kurve gezeichnet. Die Temperatur während des ganzen Versuches war so konstant, daß der Verlauf beider Kurven identisch ist.

Bei der Wiederholung des ersten Versuches, also bei der dritten Erwärmung des U-Rohres auf Zimmertemperatur, ist der Verlauf von $(V_s - V_T)$ wieder der gleiche wie zuerst, nur mit dem Unterschiede, daß jetzt das Maximum mit folgendem Abfall nicht eintritt. Der Grund dafür ist augenscheinlich der, daß jetzt nicht mehr so viel Feuchtigkeit vorhanden ist, wie beim ersten Versuch, weil während des zweiten Versuches ein Teil derselben von dem P_2O_5 in R_7 absorbiert wurde. Daß dieses richtig ist, geht auch aus der Druckkurve (Fig. 7) hervor. Die auf den Druckmaxima[1]) aufsitzenden sekundären, sehr spitzen Maxima direkt nach der Erwärmung rühren ganz sicher von dem Partialdruck des verdampften Kondensats her. Während nun dieses sekundäre Maximum im ersten Versuch eine Höhe von 0,33 mm Hg besitzt, hat es im dritten Versuch nur eine solche von 0,12 mm Hg. Man könnte nun meinen, daß nach den Ergebnissen von § 18 dieser Partialdruck von 0,12 mm immer noch so viel höher ist als der dem Minimum entsprechende von 0,01—0,02 mm, daß gleich wie im ersten Erwärmungsversuche auch hier beim dritten ein viel stärkerer Anstieg von $(V_s - V_T)$ zu erwarten sei. Dagegen ist aber zu bedenken, daß bei den ersten Messungen nach der Erwärmung wegen der Kürze der Zeiten sicherlich kein Diffusionsgleichgewicht vorhanden war, später aber durch die Adsorption der Glaswände der Partialdruck des Wasserdampfes schon stark abgenommen hatte (zu sehen aus dem Verlauf der p-Kurve).

Zu erwähnen ist noch, daß alle 8 Erwärmungsperioden die gleiche Zeitdauer hatten, um die Versuchsergebnisse möglichst vergleichbar zu machen.

Der hier ausführlich besprochene Versuch scheint mir als Experimentum crucis dafür anzusprechen zu sein, daß wirklich diese spontanen Funkenpotentialänderungen dem wechselnden Wasserdampfgehalte der Luft zuzuschreiben sind.

§ 20. Da dem Versuch des vorigen Paragraphen ausschlaggebende Bedeutung zugesprochen wird, so soll noch das Ergebnis eines zweiten solchen Versuches, wenigstens in graphischer Darstellung, in Fig. 8 gegeben werden. Die Bezeichnungen der Fig. 8 sind analog denen der Fig. 7, so daß die Figur ohne weiteres verstanden werden kann.

1) *Diese* Druckmaxima sind durch die höhere Temperatur des U-Rohres bedingt.

Der Unterschied dieses Versuches gegenüber dem des § 19 bestand darin, daß mit Absicht von einer geringeren Anfangsfeuchtigkeit der Apparatur ausgegangen wurde. Die Folge davon ist, daß jetzt der starke Anstieg während der ersten Erwärmungsperiode fortfällt, also die erste und dritte

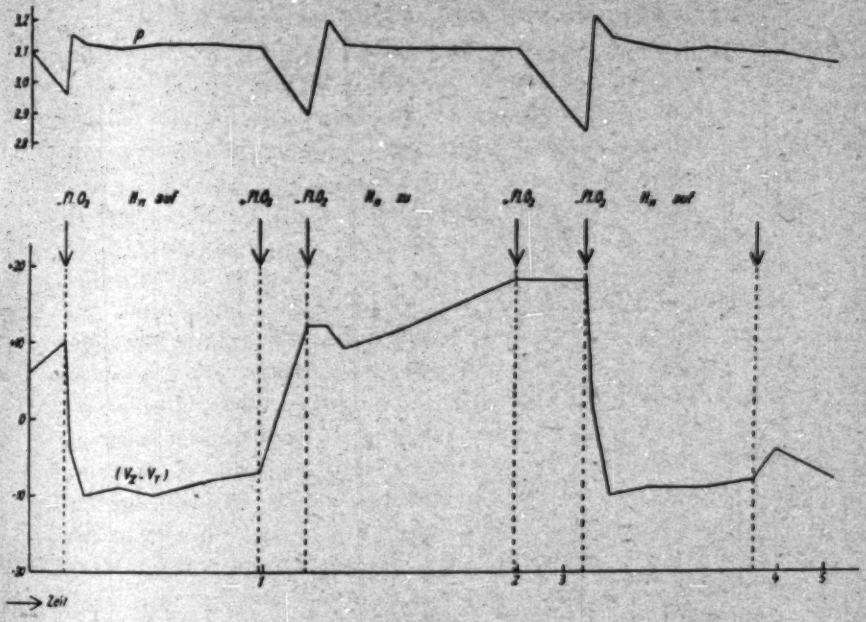


Fig. 8.

Periode dasselbe Resultat ergeben, und daß zweitens, damit in Übereinstimmung, die Druckerhöhungen durch den Partialdruck des verdampften Wassers kleiner sind: 0,05, 0,09 bzw. 0,11 mm.

§ 21. Die Frage, woher diese zunehmenden Wasserdampfmengen in der vom P_2O_5 abgeschlossenen Apparatur kommen, ist leicht zu beantworten. Durch die Versuche von Kundt und Warburg[1]), Bunsen[2]), Warburg und Ihmori[3]), Ihmori[4]) und Giesen[5]) ist bekanntlich festgestellt, daß alkali-

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. **156.** S. 201. 1875.
2) R. Bunsen, Wied. Ann. **24.** S. 321. 1885.
3) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. **27.** S. 481. 1886.
4) T. Ihmori, Wied. Ann. **31.** S. 1006. 1887.
5) J. Giesen, Ann. d. Phys. **10.** S. 830. 1903.

haltiges Glas, wenn es in Berührung mit feuchter Luft war, eine Wasserhaut besitzt, die durch Erwärmung zum mindesten teilweise wieder abgegeben wird. Ein Teil dieser Wasserhaut verdampft auch schon bei Evakuation oder Trocknung mit P_2O_5, wie von Warburg und seinen Nachfolgern nachgewiesen wurde. Cohnstaedt[1]) hat dann weiter gezeigt, daß auch nach Verringerung dieser Wasserhaut (z. B. durch P_2O_5 oder Erhitzen) im Vakuum doch noch langsam Wasserdampf abgegeben wird.

Diese Wasserhaut auf dem Glase der Apparatur ist ganz sicher die Quelle der wachsenden Feuchtigkeit in den hier beschriebenen Versuchen.

§ 22. Nachdem nachgewiesen ist, welche Rolle der Wasserdampf spielt, ist es auch möglich, Einzelheiten der Versuchsergebnisse zu deuten, was jetzt geschehen soll.

Vorher sei noch bemerkt, daß in der bisherigen Literatur kaum Andeutungen darüber zu finden sind, daß die Feuchtigkeit einen Einfluß auf das Funkenpotential hat, geschweige denn, daß dieser Einfluß so groß ist. Eine der wenigen Bemerkungen findet sich bei Peek[2]), der angibt, daß das Funkenpotential bei Kugelfunkenstrecken *unabhängig* von der Feuchtigkeit der Luft ist, während es bei Spitzenelektroden beträchtlich mit der Feuchtigkeit variiert.[3])

Der ganz verschiedene Verlauf der $(V_s - V_T)$-Kurven beim Beginn eines Versuches nach frischer Füllung, wie er in § 7 beschrieben wurde, erklärt sich jetzt leicht aus dem variierenden anfänglichen Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Je nachdem die Anfangskonzentration des Wasserdampfes größer oder kleiner ist als diejenige, die der minimalen Funkenpotentialänderung entspricht, wird bei angeschaltetem P_2O_5 erst das Minimum durchlaufen werden (Fig. 2) oder aber ein direkter Anstieg erfolgen (Fig. 4). Der erste Verlauf in Fig. 3 ist

1) E. Cohnstaedt, Ann. d. Phys. 38. S. 223. 1912.

2) F. W. Peek, Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering 1915, zitiert nach N. Campbell, Phil. Mag. 38. S. 214. 1919.

3) In einer soeben erschienenen Arbeit zeigt Hikoo Saegusa (Science Reports of the Tôhoku Imperial University 9. S. 423. 1920), daß in Luft von Atmosphärendruck das Funkenpotential bis ungefähr 10 Proz. Feuchtigkeit konstant ist, dann bei zunehmender Feuchtigkeit langsam fällt, um oberhalb 30 Proz. wieder nahe konstant zu bleiben.

folgendermaßen zu deuten. Hier war die Anfangskonzentration kleiner als dem Minimum entspricht. Bei abgeschaltetem P_2O_5 stieg dann durch die Wasserabgabe von den Glaswänden die Konzentration so weit an, daß das Gebiet erreicht wurde, in dem bei wachsender Konzentration die Funkenpotentialänderung $(V_s - V_T)$ zunimmt. Diese Änderungen des Partialdruckes des Wasserdampfes sind wahrscheinlich hier von solcher Größe, daß sie auch zum Teil den Verlauf der σ-Kurve bedingen, und so die in § 11 erwähnte Parallelität zwischen $(V_s - V_T)$ und σ erklären.

Damit steht in Übereinstimmung, daß hinterher nach Zuschalten von P_2O_5 zuerst ein Sinken der Kurve bis zu einem Minimum und darauf erst ein Anstieg erfolgt. Da hierbei die Feuchtigkeit abnehmen muß, so wird eben jetzt die Kurve in umgekehrter Richtung durchlaufen wie in der Periode ohne P_2O_5.

Erwärmung der ganzen Glasapparatur oder Teile derselben wird die Wasserdampfabgabe vermehren. Eine Folge hiervon ist wahrscheinlich das Minimum nach Ansetzen der Erwärmung des U-Rohres in Fig. 2 bei $t = 15^d\ 22^h\ 35^m$. Denn da hier die Luft vorher durch P_2O_5 gut getrocknet war, so wird durch die Erwärmung der Feuchtigkeitsgehalt größer, und es muß deswegen $(V_s - V_T)$ so lange niedriger sein, bis das P_2O_5 den abgegebenen Wasserdampf wieder absorbiert hat. Genau ebenso erklärt sich der spätere langsamere Anstieg von $(V_s - V_T)$ bei Erwärmung des U-Rohres, falls die Apparatur mit P_2O_5 verbunden ist. oder der schnellere Abfall, wenn im gleichen Falle das P_2O_5 abgeschaltet ist (Beobachtungen in § 6 beschrieben). Denn da die Glaswände bei der Erwärmung pro Zeiteinheit mehr Wasserdampf abgeben, so wird die trocknende Wirkung des P_2O_5 verzögert werden, umgekehrt aber bei abgeschaltetem P_2O_5 der Feuchtigkeitsgehalt schneller ansteigen. Auch die in § 10 erwähnte teilweise Abhängigkeit von der Zimmertemperatur dürfte dieselbe Erklärung haben.

Bei dem Versuch der Fig. 2 ist zu sehen, daß die zweite Kühlung mit flüssiger Luft einen geringeren Einfluß auf $(V_s - V_T)$ ausübt, als das bei der ersten Kühlung zu beobachten war. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß im ersten Fall das U-Rohr 3 Tage lang, im zweiten aber nur während 7 Stunden gekühlt wurde. Es ist deswegen selbstverständlich,

daß bei der zweiten Kühlung weniger Wasserdampf kondensiert war und deswegen hinterher bei der Erwärmung auch weniger Kondensat verdampfen konnte.

Noch einer Beobachtung sei Erwähnung getan, die auch ohne weiteres eine Deutung in demselben Sinne zuläßt. Befindet sich ein Trockenrohr nahe dem Entladegefäß oder gar R_s in demselben, so erfolgt der Anstieg von $(V_s - V_T)$ mit der Zeit viel schneller. Dasselbe ist der Fall, wenn die zur Achse senkrechte Bohrung in dem Ebonitring zwischen den Elektroden (vgl. a. a. O., § 6), die den Druckausgleich des Gases bewirkt, statt 0,4 mm Durchmesser einen solchen von 0,8 mm besitzt. Augenscheinlich wird in allen diesen Fällen die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserdampfes vergrößert.

§ 23. Da durch die vorliegenden Messungen nachgewiesen wurde, daß das Funkenpotential in Luft schon bei sehr geringer Variation der Feuchtigkeit verhältnismäßig große Änderungen erfährt, so ist es eigentlich überraschend, daß in der früheren Arbeit[1]) so gut konstante und reproduzierbare Funkenpotentiale gefunden werden konnten. Es wurde zwar damals oberhalb des Minimumpotentials eine Fehlergrenze von ± 5 Volt angegeben, doch war diese aus Gründen der Sicherheit möglichst reichlich bemessen. Der Grund für die gute Übereinstimmung der alten Versuche mag der sein, daß vor jeder Messung der Apparat in immer genau derselben Weise mit frischem Gase gefüllt wurde. Es stellte sich dadurch jedesmal nahe dieselbe Feuchtigkeit[2]) ein, die jetzt auch aus der Kurve der Fig. 6 geschätzt werden kann. Denn da die alten V_T-Werte hier als Normalwerte dienen, so muß sich die gesuchte Feuchtigkeit aus der Kurve für $(V_s - V_T) = 0$ ergeben. Man findet die beiden ungefähren Werte $e = 0{,}002$ und 0,04 mm Hg, die, wie gesagt, als *obere Grenzen* aufzufassen sind. Es ist aber wahrscheinlicher, daß bei den alten Versuchen der größere Wert von etwa $e = 0{,}04$ mm vorlag. Denn wenn neuerdings *möglichst* nach der alten Methode gefüllt und dann mit P_2O_5 verbunden wird, so durchläuft $(V_s - V_T)$ bei weiter fortschreitender Trocknung das Minimum (z. B. Anfang der Kurve von Fig. 3).

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. a. a. O.

2) Hervorgerufen durch nicht genügende Trocknung des P_2O_5 und durch Wasserdampfabgabe von den Glaswänden.

§ 24. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurde auch untersucht, ob etwa der Kohlendioxydgehalt der atmosphärischen Luft einen Einfluß auf das Funkenpotential ausübt. Zu diesen Versuchen war vor dem Hahn H_1 (Fig. 1) das Rohr R_1 angebracht, das mit festem Kaliumhydroxyd beschickt war; R_4, R_5, R_6, R_7 und R_8 fehlten, bei E war abgeschmolzen.

Das Kohlendioxyd der atmosphärischen Luft wurde so bei der Füllung durch das KOH absorbiert. Die Versuchsergebnisse waren zwar nicht sehr konstant, doch dürfte ein Einfluß des CO_2-Gehaltes nicht bemerkbar sein. Allerdings soll ausdrücklich betont werden, daß dieses Resultat nicht über allen Zweifel erhaben ist. Denn das KOH ist in festem Zustande stark hygroskopisch und daher immer feucht. Es konnte daher eventuell die Luft beim Überleiten über das KOH außer CO_2-frei auch feucht geworden sein, und diese Feuchtigkeit, die beim Streichen über dem P_2O_5 in R_3 vielleicht nicht vollkommen verschwindet, hätte einen Einfluß des CO_2 vortäuschen oder verdecken können. Zu dieser Vermutung wurde man deswgen geführt, weil bei Vorschaltung des KOH-Rohres das P_2O_5 in R_3 stark Feuchtigkeit angezogen hatte.

§ 25. Mit großer Sicherheit konnte dagegen festgestellt werden, daß der bei Zimmertemperatur vorhandene Quecksilberdampf (Tension etwa 0,001 mm) keinen Einfluß auf das Funkenpotential ausübt, der größer wäre als 2 Volt. Wenn das auch schon aus den Ausführungen des § 19 folgt, so wurde dieses Resultat doch noch auf eine, wie mir scheint, sehr einwandfreie Methode kontrolliert.

Die Anordnung dazu war folgendermaßen. In Fig. 1 ist R_1, R_4, R_5 und der Teil zwischen C und D fortzudenken; der Schliff S saß dicht hinter dem U-Rohr. In dem Entladegefäß G befand sich noch der P_2O_5-Behälter R_3. Hinter G waren bei E durch einen Schliff, mit Hahn H_{12} abschließbar, die Röhren R_9 und R_{10} von der gezeichneten Form angeschlossen. R_9 enthielt P_2O_5, R_{10} ist ein Quecksilberreservoir. Die Funkenlänge bei diesen Versuchen betrug 5,00 mm. Zur Messung wurde so vorgegangen. Nachdem bei geöffneten Hähnen H_9 und H_{12} die Luft genügend lange getrocknet hatte, wurde das U-Rohr auf — 188° C abgekühlt, und dann nach etwa 5 Stunden H_{12} geschlossen. Während sich nun U dauernd

über mehr als 5 Tage auf einer Temperatur von — 183° C befindet, wird nach Zwischenräumen von 12—38 Stunden abwechselnd Hahn H_{13} geöffnet und geschlossen und dabei das Funkenpotential gemessen. In den Perioden, wo H_{13} geschlossen ist, wird in U der Hg-Dampf kondensiert, bei geöffnetem Hahne aber diffundiert er in G hinein. Für die Versuche ist sehr wesentlich, daß sich in G der P_2O_5-Behälter R_8 befindet, weil sonst bei geöffnetem H_{13} das P_2O_5 in R_9 den Wasserdampfdruck in G etwas weiter erniedrigt und dadurch eine Abhängigkeit des Funkenpotentials vom Vorhandensein des Hg-Dampfes vortäuscht. Das Resultat war, wie schon gesagt, bei einer Fehlergrenze von 1—2 Volt völlig negativ.

Die früher von mir gelegentlich einer vorläufigen Mitteilung[1]) gemachte Angabe, daß der Hg-Dampf (Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur) auf das Funkenpotential einen Einfluß ausübe, hat sich damit als irrtümlich herausgestellt, er wurde damals durch Wasserdampfspuren vorgetäuscht.

Es sei noch bemerkt, was wegen des Zusammenhanges des Funkenpotentials mit dem Kathodengefälle (vgl. § 26) von Bedeutung ist, daß auch Warburg[2]) bei dem normalen Kathodengefälle in reinem, O_2-freiem Stickstoff keinen Einfluß des Hg-Dampfes (Tension etwa 0,001 mm) konstatieren konnte.

§ 26. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit hat, wie mir scheint, einige Bedeutung für die Theorie der Funkenentladung. Nach der Townsendschen Theorie des Funkenpotentials[3]), die ganz auf die Stoßionisation *innerhalb* des Gases abstellt, ist nämlich ein solch enormer Einfluß (80 Volt, vgl. Fig. 4) von so geringen Wasserdampfkonzentrationen ($e = 0{,}01$ mm Hg und weniger) fast unverständlich. Denn beim Minimumpotential beträgt z. B. die mittlere Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons mit den Luftmolekülen, wenn es von einer Elektrode bis zur anderen verläuft, nur etwa 18, eine Zahl, die übrigens unabhängig von der Funkenlänge und der Natur des Gases ist.[4]) Es ist deswegen bei den geringen Wasserdampfverunreinigungen außerordentlich unwahrscheinlich, daß

1) Edgar Meyer, Arch. de Genève (5) 1. S. 242. 1919.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 40. S. 1. 1890, auf S. 8.

3) J. S. Townsend, The Theory of Ionization of Gases by Collision. London bei Constable u. Co. 1910, sowie Electricity in Gases, Oxford, Clarendon Press 1915.

4) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. Leipzig 1906. S. 405.

ein Elektron auf seinem Wege überhaupt mit einem Wasserdampfmolekel zusammenstößt. Man müßte höchstens entgegen der Theorie von Townsend annehmen, daß die Natur der Elektroden einen Einfluß auf das Funkenpotential ausübt, eine Annahme, die in einer älteren Theorie des Funkenpotentials von Thomson[1]) enthalten ist, und für deren experimentelle Stützung ich kürzlich in einer Mitteilung[2]) mehr vorläufigen Charakters einige Beobachtungen angeben konnte. Eine auf den Elektroden (verwandt wurde hier Messing) sitzende Wasserhaut könnte dann für den beobachteten Effekt verantwortlich gemacht werden. Zwar hat Ihmori[3]) gezeigt, daß auf „blanken" Metallen nur wenig Wasser adsorbiert wird, jedoch hat er ebenfalls nachgewiesen, daß leicht oxydierte Metalle verhältnismäßig viel Wasser aufnehmen.[4]) Ferner folgt auch aus den Versuchen von Cohnstaedt[5]), daß die Metalle eine Wasserhaut besitzen, die sie im Vakuum abzugeben vermögen.

Man könnte zur Erklärung der Erscheinung auch an eine starke Elektronenaffinität[6]) des Wasserdampfes denken, jedoch würde sich dadurch *allein* wohl nur schwerlich das Minimum in der Abhängigkeit des Funkenpotentials von der Wasserdampfkonzentration deuten lassen, wie ja überhaupt das Vorhandensein des Minimums darauf hinweist, daß zwei verschiedene Ursachen den Verlauf des Effektes bedingen müssen.

Weiterhin scheint mir noch folgende Bemerkung von Interesse zu sein. Thomson[7]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß das Minimumpotential nahe identisch mit dem normalen

1) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, Second Edition, Cambridge 1906, § 236.

2) Edgar Meyer, Mitt. d. Phys. Gesell. Zürich. Nr. 19. S. 70. 1919.

3) T. Ihmori, Wied. Ann. 31. S. 1006. 1887.

4) Vielleicht erklärt sich auch hierdurch, warum bei den früheren Versuchen (a. a. O.) nach einer gewissen Anzahl Funkenübergänge die Elektroden frisch abgeschmirgelt werden mußten, um Erhöhungen des Funkenpotentials zu vermeiden. Es könnte allerdings auch sein, daß durch die vielen Spülungen während einer Meßreihe die Apparatur allmählich trockener wurde, und dann weniger das Abschmirgeln der Elektroden als die beim Öffnen der Apparatur erfolgende neue Wasserdampfadsorption den „Normalzustand" wieder herstellte.

5) E. Cohnstaedt, Beobachtungen über die Wasserhaut von Glas und Metallen und über ihren Einfluß auf Druck und Elektrizitätsleitung in Vakuumröhren, herausgegeben von St. Sachs, Leipzig 1912.

6) J. Franck, z. B. Verh. d. D. Phys. Gesell. 12. S. 291, 613. 1910.

7) J. J. Thomson, Recent Researches. § 162. S. 158.

Kathodengefälle ist, daß also mit anderen Worten sehr enge Beziehungen zwischen dem Funkenpotential und dem normalen Kathodengefälle bestehen. Eine weitere Analogie zwischen beiden Erscheinungen, die Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial, habe ich kürzlich (a. a. O.) wahrscheinlich gemacht. Jetzt ist nun wiederum eine neue Analogie für den Einfluß des Wasserdampfes nachgewiesen.

Leider lehren aber auch die Resultate der vorliegenden Arbeit, daß man für Luft, und dasselbe wird für andere Gase gelten, *noch keine vollkommen exakten* Funkenpotentiale bei vermindertem Druck kennt. Denn bei den bisherigen Funkenpotentialbeobachtungen wurde keineswegs so weitgehend getrocknet, wie es nach den jetzigen Resultaten sich als notwendig herausstellt. Das gilt auch von den wohl genauesten Werten, die von Carr[1]) und später von mir[2]) gemessen wurden. Für meine zitierten Versuche ist es jetzt sogar möglich, die Größenordnung der dabei wahrscheinlich vorhanden gewesenen Wasserdampftension anzugeben (§ 23). Carr hat bei seinen Messungen auch wohl keine genügende Trockenheit erreicht. Er hielt nämlich die Luft vor jedem Versuch lediglich 8—12 Stunden in Kontakt mit P_2O_5, was um so bedenklicher erscheint, als seine Entladungskammer nur durch sehr enge Kanäle („very fine channels") mit dem Trockenrohr in Verbindung stand, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit natürlich stark herabgesetzt sein mußte (vgl. § 22).

Im hiesigen Institute sind Versuche im Gange, um unter Berücksichtigung der früher und jetzt angegebenen Fehlerquellen möglichst exakte Funkenpotentiale in verschiedenen Gasen zu bestimmen.

Es ist mir zum Schlusse eine angenehme Pflicht, der Firma Gust. Weinmann, Chemisch-technische Produkte, Zürich, insbesondere ihrem Direktor Hrn. Dr. Altschul, meinen ergebensten Dank dafür auszusprechen, daß sie dem Institut den ganzen Bedarf an flüssigem Sauerstoff für diese Arbeit in der entgegenkommendsten Weise zur Verfügung stellte.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

1) W. R. Carr, Trans. Roy. Soc. London (A) **201**. S. 403. 1903.
2) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **58**. S. 297. 1919.

(Eingegangen 18. April 1921.)

4. *Über den Einfluß von Wasserdampf auf das Funkenpotential;*
von Hildegard Stücklen.

§ 1. In der dieser Arbeit vorhergehenden ist von E. Meyer nachgewiesen worden, daß ganz minimale Spuren von Wasserdampf einen sehr großen Einfluß auf das Funkenpotential ausüben. Die Spannung zwischen den Elektroden beim Funkenübergang wird a. a. O. gemessen, wenn das (in üblicher Weise gereinigte) Entladegefäß mit Zimmerluft von wenigen Millimetern Druck gefüllt ist. Hierbei genügt es, den zum Trockengefäß führenden Hahn abzuschließen, um die Luft meßbar feuchter werden zu lassen. Meyer stellt zur Erklärung seiner Versuche die Hypothese auf, daß die Wasserhaut auf dem Glase seiner Apparatur die Quelle der wachsenden Feuchtigkeit sei.

Bekanntlich wirkt die Oberfläche von Glas hygroskopisch, wenn sie freies oder locker gebundenes Alkali enthält.[1]) Ist also die Änderung des Funkenpotentials wirklich dem aus dieser Wasserhaut sich entwickelnden Dampf zuzuschreiben, so muß es umgekehrt möglich sein, bei gleichbleibender Gasfüllung die Entladespannung konstant zu halten, wenn man dem Glas seine hygroskopischen Eigenschaften nimmt. Dies geschieht nach bekannter Methode durch Behandlung des Glases mit siedendem Wasser.[2])

Es seien im folgenden die Versuche beschrieben, die zum Nachweis des Wasserdampfeinflusses in dieser Richtung angestellt worden sind.

§ 2. Die Anordnung ist bis auf wenige, für diesen Zweck notwendige Änderungen der von E. Meyer[3]) analog gebaut; die Funkenstrecke sowie die ganze elektrische Anlage ist die

1) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. S. 481. 1886.
2) E. Warburg u. T. Ihmori, a. a. O.
3) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.

gleiche. Als Meßgas dient durch Glaswolle geleitete, staubfreie Zimmerluft, die einige Zeit (von einem Tag an) in einem Reservoir über P_2O_5 gestanden hat. Ausgepumpt wird durch ein System von drei Pumpen: Gaedesche Kapselpumpe, Vollmersche Vorvakuumpumpe und Gaedesche Diffusionspumpe. Die Druckmessungen geschehen für mittlere Drucke mit einem McLeodmanometer mit Kompensationssteigrohr[1]), für sehr hohes Vakuum mit einem zweiten passenden McLeodmanometer. Ein P_2O_5 enthaltendes Trockengefäß befindet sich dicht am Entladeraum und ist mit diesem durch einen Hahn mit weiter Bohrung (5 mm) verbunden. Die „innere Apparatur", bestehend aus Entladeraum, Trockengefäß und Zuleitung ist von allen übrigen Teilen (Manometer, Pumpen, Reservoir) durch Hähne mit je einem dahinter befindlichen P_2O_5-Rohr abgetrennt. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich als durchaus notwendig.

Die Glasbehandlung ist folgende: nachdem in der üblichen Weise jede Fettspur durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure entfernt ist, werden alle Glasteile inkl. der Glaswolle etwa 15 Minuten lang in siedendes destilliertes Wasser gebracht, wobei das an der Oberfläche befindliche freie Alkali in Lösung geht. Alle Glasteile waren miteinander verblasen oder so durch Schliffe verbunden, daß nach der Behandlung mit siedendem Wasser keine Stelle der Glasapparatur mehr verblasen zu werden brauchte.

Der Verlauf der Versuche ist folgender: nach dreimaligem Spülen der Apparatur mit frischer Luft wird das Meßgas eingelassen und der Gang des Funkenpotentials beobachtet, solange das P_2O_5-Gefäß mit dem Entladeraum verbunden ist. Hierauf wird bei abgeschaltetem P_2O_5-Gefäß die Änderung der Spannung als Funktion der Zeit weiter aufgenommen. Ein neuer Versuch beginnt ohne Einlassen frischer Luft durch Wiederherstellung der Verbindung. Ist eine genügende Anzahl von Meßreihen vorhanden, so wird die Apparatur auseinandergenommen, alle Glasteile der „inneren Apparatur" mit siedendem Wasser behandelt, und die gleichen Versuche werden wiederholt.

§ 3. Als Normale dient die Kurve von E. Meyer (a. a. O.), die das Funkenpotential in seiner Abhängigkeit vom Druck

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 302. 1919.

wiedergibt. Sie gilt für einen bestimmten, kleinen Feuchtigkeitsgehalt (vgl. E. Meyer, vorhergehende Arbeit) und stellt gut reproduzierbare Werte dar, wenn man die Apparatur in der von E. Meyer angegebenen Weise mit frischer Luft

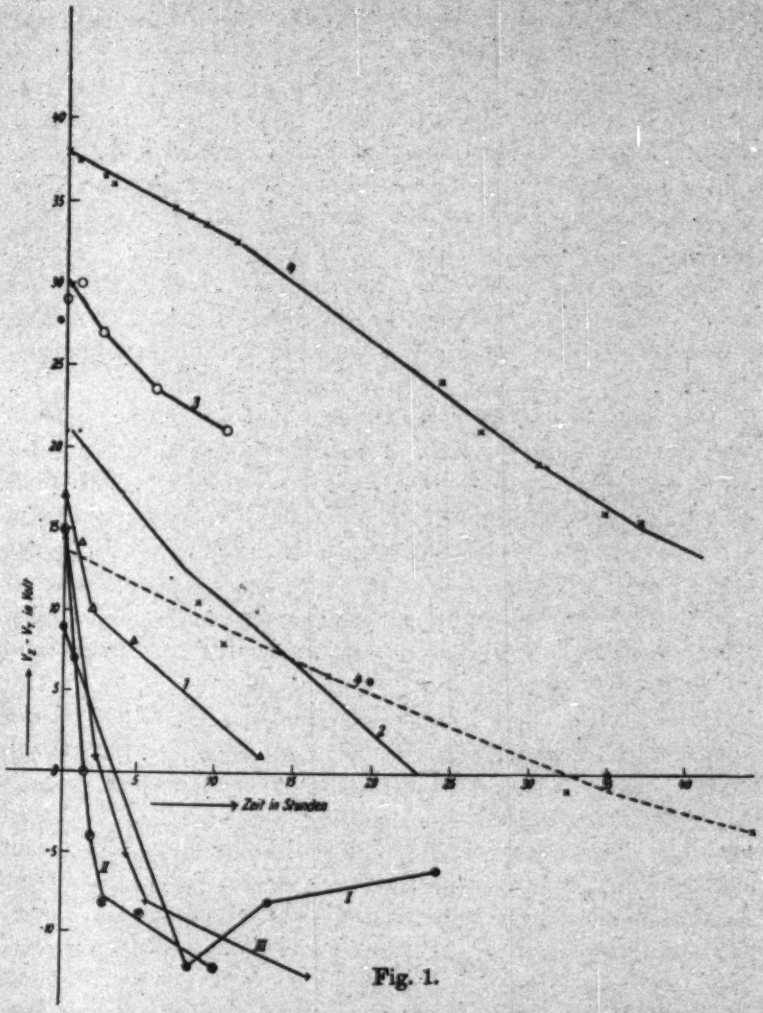


Fig. 1.

füllt. Bei gleichem Meßverfahren kann auch in der hier benutzten Anordnung mit 1—2 Volt Genauigkeit die Normalkurve aufgenommen werden.

Die Resultate solcher Versuche gibt Fig. 1 in graphischer Darstellung wieder. Die Ordinate stellt die Differenz $(V_s - V_T)$

der hier erhaltenen Funkenpotentiale gegen die Normalwerte dar. Als Abszisse ist die Zeit in Stunden aufgetragen, die vom Augenblick des Schließens des zum Trockengefäß führenden Hahnes verstrichen ist. Die Kurven I, II, III sind aufgenommen mit nicht behandeltem Glas, die Kurven 1—4 nach dem Sieden der „inneren Apparatur" (4* ist die Fortsetzung von 4 von $t = 40$ Stunden bis $t = 85$ Stunden).

Es zeigt sich:

1. Die erreichten Höchstwerte der Potentiale zur Zeit $t = 0$, d. h. die Werte, die sich einstellen, nachdem die Apparatur längere Zeit mit P_2O_5 verbunden ist, und die auch bei länger andauernder Verbindung (bei nicht behandeltem Glas) nicht wesentlich mehr steigen würden, sind bei behandeltem Glase höher als bei nicht behandeltem als Folge der jetzt geringeren Wasserdampfabgabe des Glases.

2. Die Kurven 1—4 fallen bedeutend weniger steil ab als die Kurven I—III. Dies beweist, daß im zweiten Fall die Zeit sehr viel größer ist, die verstreicht, bis das Gas eine gleiche Feuchtigkeitszunahme aufweist. So verstreichen z. B. während des Potentialabfalls von $(V_s - V_T) = 10$ Volt bis $(V_s - V_T) = 0$ Volt in Versuch III weniger als 2 Stunden, in Versuch 4 etwa $24^1/_2$ Stunden.

3. Die Kurven I—III beginnen bei ähnlichen Höchstwerten für die Funkenspannung und zeigen dann etwa gleichen Potentialabfall mit der Zeit. In 1—4 dagegen steigt der Höchstwert von Versuch zu Versuch, während die Steilheit der Kurven abnimmt. Die Erklärung hierfür wird sich folgendermaßen ergeben: die Wasserhaut auf dem nicht behandeltem Glas ist eine ziemlich beträchtliche; das P_2O_5 trocknet zwar das Meßgas, doch wird von der Feuchtigkeit der Wandung im Verhältnis zu der überhaupt darauf vorhandenen Menge nur wenig absorbiert. Darum stellt sich sehr schnell nach Fortnahme des Trockenmittels der frühere Feuchtigkeitsgehalt im Meßgas wieder ein. Im zweiten Falle hingegen ist die auf der Glasoberfläche vorhandene Wassermenge im Ganzen nur sehr gering. Nach dem ersten Schließen des Hahnes wird ein Teil davon frei, wie durch das Sinken des Potentials angezeigt wird, und dieser Teil wird bei der Wiederherstellung der Verbindung mit dem Trockengefäß vom P_2O_5 angezogen. Da jedoch der ganze Wasservorrat an der Wandung nur klein ist, so muß

bei jeder Wiederholung des Versuches die Menge des freiwerdenden Dampfes sich verringern, die Trockenheit der Luft sich also stetig vergrößern. So lassen die von Meßreihe zu Meßreihe steigenden Höchstwerte der Funkenspannung sowie der langsamer werdende Potentialabfall verfolgen, wie allmählich der Wasservorrat an der Glasoberfläche verschwindet.

§ 4. Bekanntlich pumpt eine Diffusionspumpe mit anderen Dämpfen auch Wasserdampf fort. Da der Einfluß der Feuchtigkeit auf das Funkenpotential jetzt nachgewiesen ist, soll eine zweite Serie von Versuchen Aufschluß darüber geben, welches die geeignetere Methode zum Trocknen einer Apparatur ist: genügt es, um gute Trockenheit zu erhalten, die Gefäße durch eine längere Zeit stark zu evakuieren, oder ist es notwendig, vor dem Auspumpen die Glasteile, wie oben beschrieben, mit siedendem Wasser zu behandeln?

Um die Frage zu entscheiden, wird die Apparatur einige Tage lang bei mehrfachem Nachpumpen unter einem Druck von etwa 10^{-6} mm Hg gehalten. Es wird dann vorgetrocknete Luft eingelassen und der Potentialabfall in der Zeit beobachtet. Auch hier wird wie oben der Versuch mit nicht behandeltem Glase begonnen und mit behandeltem in gleicher Weise wiederholt.

Die Meßresultate sind in Fig. 2 in graphischer Darstellung wiedergegeben. Als Ordinate ist wie vorher die Differenz $(V_s - V_T)$ der gemessenen Funkenspannung gegen den Normalwert gewählt, als Abszisse die Zeit in Stunden nach dem Einlassen des Meßgases aufgetragen. Die Kurven I—VI stellen zeitlichen Potentialverlauf vor dem Auskochen der Gefäße, die Kurven 1—4 nach dem Auskochen dar.

Es zeigt sich: starkes Evakuieren der Apparatur ohne vorherige Behandlung des Glases ist kein ausreichendes Trockenmittel, jedenfalls nicht, wenn das Pumpen wie hier 3—5 Tage lang erfolgt. Die Wasserschicht, die an der Glaswand haftet, wird in dieser Zeit noch nicht fortgeschafft. Der hohe Potentialwert zur Zeit $t=0$, d. h. unmittelbar nach dem Einlassen vorgetrockneter Luft deutet auf die Trockenheit dieses eingelassenen Gases hin. Das schnelle Sinken aber zeigt, wie Wasserdampf sich von der Wandung loslöst, und in verhältnismäßig kurzer Zeit in den Raum bis zur Funkenstrecke diffundiert. Ist hingegen die Apparatur vorher behandelt und wird dann gut evakuiert, so behält die Luft, wie die Kurven 1—4 zeigen,

über eine Reihe von Stunden den Trockenheitsgrad, der ihr vor dem Einlassen eigen war. Es sei erwähnt, daß während dieser

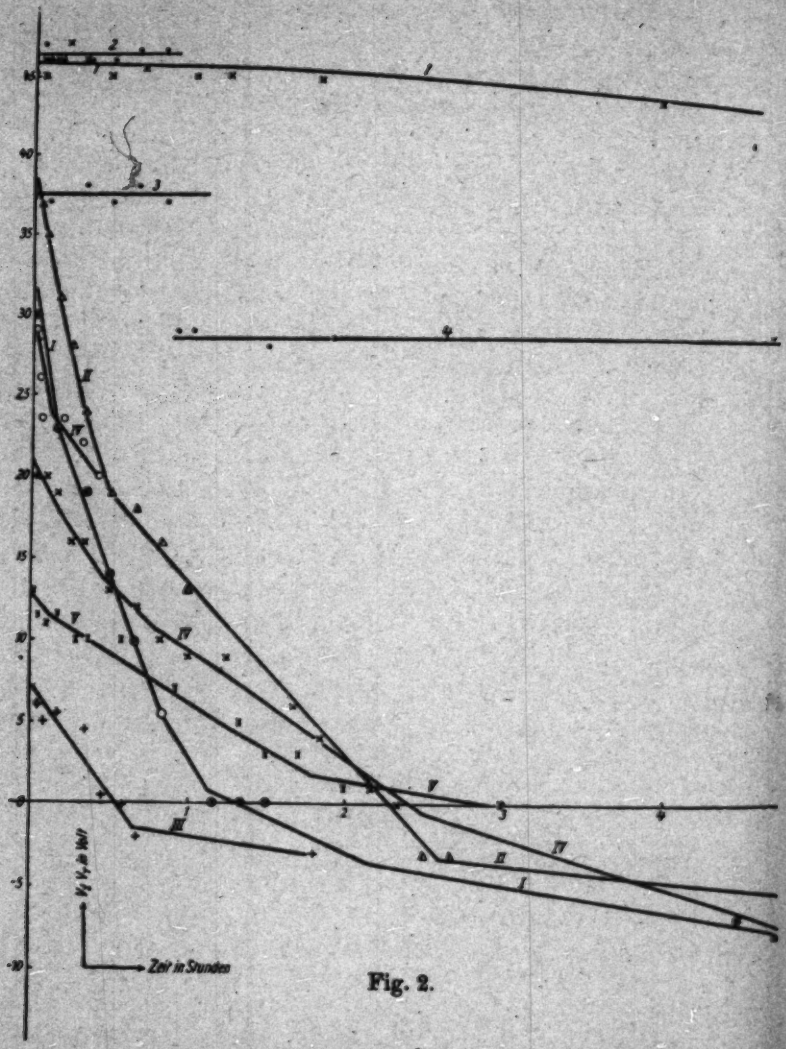


Fig. 2.

Meßreihen der Entladeraum dauernd mit dem P_2O_5-Gefäß in Verbindung stand.

§ 5. Um zwischen den Elektroden für einige Zeit ein konstantes Funkenpotential zu erhalten, ist es, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, günstig, die Apparatur in der

Weise zu trocknen, daß man erst die Glasgefäße mit Wasser behandelt und sie dann bei Anwesenheit von P_2O_5 gut evakuiert. Doch ist dieses Verfahren durch das tagelange Auspumpen recht zeitraubend, und auch überflüssig, wenn nicht sehr hohe Trockenheit des Meßgases gefordert wird, sondern nur irgendein leicht reproduzierbarer Feuchtigkeitsgrad der Luft ein konstantes Funkenpotential gewährleisten soll. Folgende Methode hat sich gut bewährt, um einen solchen reproduzierbaren Zustand in kürzerer Zeit herzustellen: Die Apparatur wird ausgekocht, damit das Wasser an den Glaswänden den einmal sich einstellenden Feuchtigkeitsgrad nicht ändere. Als Trockenmittel wird jedoch nicht, wie oben, P_2O_5, sondern Chlorkalzium verwandt, das einige Stunden lang offen an der Luft gestanden hat. $CaCl_2$ ist weniger hygroskopisch als P_2O_5 und gibt im luftverdünnten Raum von dem absorbierten Wasserdampf an seine Umgebung ab. Der Grad der Feuchtigkeit läßt sich regulieren, wenn man es längere oder kürzere Zeit in der Nähe von Wasser oder am trockneren Orte aufstellt. So zeigt ein Versuch, in dem $CaCl_2$ verwandt wurde, das eine Stunde lang über Wasser gestanden hatte, die stark erhöhten Werte für das Funkenpotential[1]), die auf einen großen Feuchtigkeitsgehalt des Meßgases deuten; bei einem Druck von 1,55 mm Hg wurde gefunden $(V_s - V_T) = 80$ Volt. Das in anderen Versuchen verwandte $CaCl_2$ hat einige Stunden lang an der Zimmerluft gestanden. Tab. 1 gibt die $(V_s - V_T)$-Werte an, die erhalten wurden, wenn der gleiche Entladeraum mit P_2O_5 oder mit $CaCl_2$ verbunden war.

Tabelle 1.

Das Entladegefäß ist verbunden mit:

P_2O_5		$CaCl_2$	
Druck in mm Hg	$(V_s - V_T)$ in Volt	Druck in mm Hg	$(V_s - V_T)$ in Volt
2,81	+13	2,10	0
1,96	+24	1,31	−1
1,45	+38	2,04	−2
2,48	+18,5	2,12	0,5
1,71	+38,5	2,20	0
1,49	+46		

1) Jenseits des Minimums in der Kurve, die das Funkenpotential in seiner Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt darstellt. Vgl. E. Meyer, vorstehende Arbeit.

§ 6. *Zusammenfassung.* Die Untersuchungen haben bewiesen, daß die minimalen Spuren von Wasserdampf, wie sie die Glaswände einer Apparatur an das Gas abgeben, genügen, um das Funkenpotential in meßbarer Weise zu ändern. Dies zeigt sich, wenn man den ursprünglich mit einer Trockensubstanz in Verbindung stehenden Entladeraum sich selbst überläßt. Trocknen der Apparatur durch gutes Evakuieren mit einer Diffusionspumpe läßt ebenfalls noch genügend Wasserdampf in den Glasgefäßen zurück, um das Funkenpotential zu beeinflussen. Behandelt man das Glas mit siedendem Wasser und nimmt ihm damit seine hygroskopischen Eigenschaften, so sinkt die Dicke der Wasserschicht an der Wandung auf einen minimalen Betrag herab. Dieser noch verbleibende Rest genügt zwar, um das Funkenpotential im Laufe von Tagen sinken zu lassen, wenn die Apparatur vom P_2O_5 abgeschaltet wird, er übt aber keinen merklichen Einfluß mehr aus, wenn man die Gefäße nach dem Auskochen bei Anwesenheit von P_2O_5 einige Tage lang gut evakuiert. Schnell reproduzierbare Werte für das Funkenpotential lassen sich erhalten, wenn man die mit Wasser behandelten Gefäße statt mit P_2O_5 mit $CaCl_2$ trocknet, das einige Zeit lang offen an der Luft gestanden und Spuren von Wasserdampf absorbiert hat.

§ 7. Die hier gewonnenen Resultate lassen sich auch noch auf andere Weise verwerten. In vielen Untersuchungen, auch solchen, die nicht Funkenpotentiale betreffen, und in denen mit absolut reinen Gasen gearbeitet werden muß, stören die Wasserdampfmengen, die eine Glasapparatur abgibt. Wie oben gezeigt wurde, nutzt langes Trocknen mit P_2O_5 nicht, um sie zu entfernen. Ein anderes Hilfsmittel, das oft verwandt wird, ist bei dauernder Erhitzung lange und hoch zu evakuieren[1]), doch behält das Glas hierbei seine hygroskopische Eigenschaft, und zieht alle Feuchtigkeit an, die das eingelassene Meßgas eventuell noch mit sich führt. Dies ist stets dann störend, wenn das Meßgas öfter gewechselt werden muß, die Glaswände also allen Wasserdampf aufspeichern, der in vielen Gasfüllungen enthalten ist. Auf diese Weise ist die Wirkung des (gleichzeitigen) Erhitzens und Evakuierens bald erloschen. In solchen

1) Vgl. Ulrey, Evolution and Absorption of Gases by Glass. Phys. Rev. (2) 14. S. 160—161. 1919.

Fällen wird es stets günstig sein, das Glas mit siedendem Wasser zu behandeln, da man ihm dadurch seine störende hygroskopische Eigenschaft nimmt. Daß diese Behandlung für längere Zeit wirksam ist, möge ein Kontrollversuch beweisen, der $6^1/_2$ Monate nach dem Auskochen des Elektrodengefäßes angestellt wurde. Die Apparatur hatte in der Zwischenzeit teils unter Vakuum, teils unter dem äußeren Luftdruck gestanden, war auseinandergenommen und wieder zusammengesetzt worden (ohne Glasteile neu zu verblasen!) und war schließlich 8 Wochen lang unter Vakuum, die letzten Tage unter Hochvakuum gehalten worden. Die eingelassene Luft war ebenfalls 8 Wochen lang über P_2O_5 vorgetrocknet. Das Funkenpotential zeigte sofort nach dem Einlassen der Luft vollkommene Konstanz während $5^1/_2$ Stunden, solange der Versuchsraum mit P_2O_5 in Verbindung stand und wies einen Abfall von nur noch 9 Volt in $67^1/_2$ Stunden auf, nachdem die Verbindung gelöst war.

Die Untersuchung ist ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Zürich. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Edgar Meyer für alle wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 18. April 1921.)

5. *Die Bergmannserie von Cäsium;* *von K. W. Meißner.*

Von allen Serien sind die sogenannten Bergmannserien am wenigsten erforscht. In vielen Serienspektren sind sie noch nicht gefunden (z. B. bei der Sauerstoffgruppe), bei andern sind sie zwar schon lange bekannt, aber noch nicht auf Zeemann- und Starkeffekt untersucht. Selbst genaue Wellenlängenwerte liegen oft noch nicht vor, z. B. bei den Alkalien. Bei diesen hängt das damit zusammen, daß die in Frage stehenden Serien meist im Ultrarot verlaufen und deshalb der Erforschung nicht ohne besondere Hilfsmittel zugänglich sind. Für große Atomgewichte liegen bei den Alkalien die Verhältnisse günstiger; so ist für Kalium die Bergmannserie vom Gliede 7b (8905Å.-E.), für Rubidium vom Gliede 6b (8874 Å.-E.) und für Cäsium vom Gliede 5b (8089 Å.-E.) an mit Dicyaninbadeplatten photographisch zugänglich.

Bei Cäsium konnten auch die einzelnen Glieder der Bergmannserie als Paare ($\Delta\,\nu = 97{,}6\,\mathrm{cm}^{-1}$) gemessen werden, im Gegensatz zu den übrigen Alkalien.

Unentschieden ist noch die Frage nach der Struktur des b-Termes. Ist er einfach, oder erstreckt sich die „Permanenz der Multiplizitäten“[1]) auch auf ihn? Mit der Klärung dieser Frage für ein Dublettsystem beschäftigt sich die vorliegende Note.

§ 1. Die Erzeugung des Spektrums.

In einer früheren Arbeit[2]) von mir war das Cäsiumspektrum schon einmal der Gegenstand einer Untersuchung. Der damalige Hauptzweck war die genauere Bestimmung der roten und ultraroten Linien bis 9200 Å.-E., speziell der Bergmannserienlinien. Es ergab sich damals, daß die Linien der Bergmannserien im Luftbogen eine starke Unschärfe nach rot

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63. S. 224. 1920.
2) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 50. S. 720. 1916.

zeigen, die im Vakuumbogen verschwand. Diese Unschärfe macht eine genaue Ermittlung der Wellenlänge unmöglich. Für Präzisionsmessungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit versucht wurden, war es somit notwendig, das Spektrum im Vakuum zu erzeugen. Da 1 g metallisches Cäsium zur Verfügung stand (von E. Merck, Darmstadt), empfahl sich die Verwendung von Vakuumröhren. Diese hatten verschiedene Formen für „gerade Durchsicht". Im allgemeinen war die Kapillare weit gewählt. Das Einschmelzen der Elektroden mußte ohne Verwendung von Bleiglas geschehen, da dieses vom Cäsium sehr bald zerstört wird. Die Füllung der Röhren wurde in der üblichen Weise durch Destillation des Metalls vorgenommen. Gewöhnlich wurden die Röhren nicht vollständig von dem Wasserstoff befreit, den das Metall abgab, da sich zeigte, daß solche mit etwas H_2 gefüllte Röhren längere Lebensdauer besaßen, als die vollständig evakuierten. Günstiger wäre wohl eine Füllung mit Helium gewesen, nach dem Vorgang von Gehlhoff.[1])

Die Röhren wurden während des Betriebs gleichmäßig von einer kleinen Gasflamme erwärmt; nach den Seiten und nach oben wurden sie von Asbestpappe umgeben. Zum Betriebe diente transformierter städtischer Wechselstrom.

Als Verunreinigungen traten die Hauptlinien der übrigen Alkalien hervor; nur die Lithiumlinien fehlten vollständig.

§ 2. Methode der Wellenlängenmessung.

Zur rohen Messung der Wellenlängen diente ein kleines Konkavgitter (1 m Krümmungsradius), zur genaueren Ermittelung wurde die Methode von Fabry u. Perot angewandt. Die Anordnung war dieselbe, mit der die ultraroten Neonlinien bestimmt wurden[2]); als abbildendes System diente jedoch nicht ein Hohlspiegel in Verbindung mit einem Planspiegel, sondern zur Erreichung größerer Intensität ein photographisches Objektiv von 210 mm Brennweite (Goerz Dagor). Zur Verwendung kamen Etalondistanzen von 3, 5, 6, 10, 16 und 21 mm. Die Wellenlängenwerte bei verschiedenen Distanzen dienten zur Ermittelung der Korrektion für den Phasensprung.

1) G. Gehlhoff, Verh. d. deutschen phys. Ges. 13. S. 266. 1911.
2) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 58. S. 333. 1919.

Als *Normale* sollte ursprünglich die in den Röhren als Verunreinigung auftretende gelbe Natriumlinie 5890 dienen, deren Wellenlänge von Fabry u. Perot in bezug auf den Michelson-Wert der Cd-Linie 6498,4722 zu 5889,965 Å.-E. bestimmt wurde. Der hieraus abgeleitete internationale Wert wäre also 5889,963. Doch zeigte sich im Laufe der Untersuchung dieser Wert als nicht ganz richtig. Zudem war auch die Dispersion des verwendeten Spektralapparates zu gering, um die *D*-Linien immer genügend getrennt zu erhalten; nur im Falle der Dissonanz der beiden Interferenzensysteme von D_1 und D_2 war die Messung ganz zuverlässig.

Aus diesen Gründen wurde eine Cäsiumlinie direkt an die rote Cd-Linie angeschlossen und ihr Wert den Messungen zugrunde gelegt. Es ist dies die Linie $2p_2 - 4{,}5\,s$, deren Wert zu 6954,552 Å.-E. ermittelt wurde. Der Wert dürfte auf $\pm$ 0,001 Å.-E. sicher sein.

Bemerkenswert ist nun, daß bei der mitgeteilten Art der Erregung des Spektrums alle Linien sehr scharfe Interferenzen geben. Bei den Gliedern der Hauptserie stört allerdings die bei Röhre end-on auftretende Selbstabsorption sehr stark. Die Glieder der Bergmannserie gehören zu den schärfsten Linien und geben selbst bei 21 mm Etalondistanz noch scharfe Interferenzen.

§ 3. Resultate der Messungen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen mitgeteilt. Die Angabe der Intensitäten wurden einheitlich nach einer Gitteraufnahme durchgeführt. Die Wellenlängen-

Int.	λ I.-Å.-E.	ν-Vakuum	Int.	λ I.-Å.-E.	ν-Vakuum
10	8079,021	12374,335	6	6586,019	15179,489
2	8078,923	12374,485	10	6586,506	15178,367
10	8015,710	12472,072	4	6472,617	15445,435
10	7943,873	12584,856	4	6431,966	15543,054
10	7608,895	13138,899	2	6365,518	15705,303
10	7279,949	13732,580	8	6354,552	15732,405
2	7279,895	13732,682	2	6326,204	15802,900
10	7228,526	13830,272	1*	6288,54	15897,55
5	6983,488	14315,548	1*	6250,20	15995,06
10	6973,291	14336,480	0*	6231,19	16043,85
9	6870,450	14551,076	3	6217,598	16078,936
1	6870,419	14551,141	8	6213,096	16090,586
9	6824,646	14648,735	6	6034,089	16567,927
10	6723,279	14869,590	4	6010,489	16632,979
6	6628,654	15081,855			

werte sind I.-Å.-E., beziehen sich also auf Luft von 760 mm Druck und 15° Temperatur. Einige schwache Linien sind nur mit dem Gitter bestimmt worden und sind in der Tabelle durch einen * kenntlich gemacht. Die möglichen Fehler betragen für starke Linien im Maximum 0,002 Å.-E., für einzelne schwache Linien ungefähr das Doppelte; für die mit Gitter bestimmten Werte ist der Fehler etwa 0,1 Å.-E.

§ 4. Die Struktur der Bergmannserie.

Die Resultate der mitgeteilten Messungen wurden nun in erster Linie zur Betrachtung der Bergmannserie verwendet.

Nach unseren bisherigen Kenntnissen[1]) sollten die einzelnen Glieder der Bergmannserien Paare konstanter Schwingungsdifferenz sein. Jedes Paar ist bestimmt durch einen Term $m\,b$ und zwei Grenzterme, die den Termen $9d_1$ und $9d_2$ der ersten Nebenserie gleich sind; also $\nu_1 = 9d_1 - mb$, $\nu_2 = 9d_2 - mb$. Die konstante Schwingungsdifferenz $\Delta\,\nu = 9d_2 - 9d_1$ sollte nach den bisherigen Messungen ungefähr 97,8 cm^{-1} betragen.

Prüft man an der Hand der interferometrischen Messungen die einzelnen Paare auf Konstanz der $\Delta\,\nu$, so zeigt sich ein deutlicher Gang, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Seriennummer	λ Luft	ν Vakuum	$\Delta\,\nu$
5	8079,021	12374,335	97,737
	8015,710	12472,072	
6	7279,949	13732,580	97,692
	7228,526	13830,272	
7	6870,450	14551,076	97,659
	6824,646	14648,735	
8	6628,654	15081,855	97,634
	6586,019	15179,489	
9	6472,617	15445,435	97,619
	6431,966	15543,054	
10	6365,518	15705,303	97,597
	6326,204	15802,900	

Bedenkt man die oben angegebene Meßgenauigkeit der Werte, so geht aus dieser Zusammenstellung einwandfrei her-

1) Vgl. etwa Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien. Dissert. Tübingen 1911. S. 11f.

vor, daß man es nicht mit Paaren konstanter Schwingungsdifferenz zu tun hat. Die einzelnen Komponenten rücken vielmehr mit wachsender Seriennummer einander näher; ihre Schwingungsdifferenz strebt, wie unten gezeigt wird, für die Seriennummer $m = \infty$ dem Grenzwert $\Delta \nu_\infty = 97{,}59\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu. Zur Darstellung der Serie sind also *zwei Grenzen* mit der Schwingungsdifferenz $\Delta \nu = 97{,}59\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für jedes Paar *zwei Terme* notwendig, die allerdings nur wenig voneinander verschieden sind.

Das Verhalten der Bergmannserie erinnert an das einer I. Nebenserie, bei der die sogenannten Satelliten nicht von der Hauptlinie getrennt werden konnten; auch hier zeigen die Paare der starken Linien keine Konstanz der Schwingungsdifferenz, die gleiche $2p_1 - 2p_2$ sein soll, vielmehr tritt diese konstante Differenz erst zwischen dem Satelliten und der schwächeren Dublettkomponente auf. Wenn auch noch ein wesentlicher Unterschied in dem Verhalten der Bergmannserie und I. Nebenserie besteht, auf den wir im weiteren noch zurückkommen, gab diese Analogie doch den Anlaß, nach solchen Satelliten zu suchen. Bei längerer Exposition und mit Röhren, die wenig Wasserstoff enthielten, konnten nun tatsächlich die schwächeren Satelliten für $m = 6$ und 7 auf mehreren Aufnahmen, für $m = 8$ auf einer Aufnahme bei 16 mm Etalondistanz gemessen werden. Daß zwischen Satellit und der anderen Dublettkomponente $\Delta \nu$ tatsächlich konstant ist, zeigt die Zusammenstellung der drei gemessenen Paare.

Dabei ist zu bemerken, daß die Linie 6870,419 nur einmal gemessen wurde und daß die geringe Intensität dieser Linie die genaue Messung erschwert. Ein Beobachtungsfehler von $\pm$ 0,004 Å.-E. ist für diese Linie sehr wohl möglich. Überhaupt ist der geringe Gang in der $\Delta \nu$-Reihe durch Beobachtungsfehler zu erklären.

Seriennummer	λ Luft	ν Vakuum	$\Delta \nu$
5	8078,923	12374,485	97,587
	8015,710	12472,072	
6	7279,895	13732,682	97,590
	7228,526	13830,272	
7	6870,419	14551,141	97,594
	6824,646	14648,735	

Nach dem Kombinationsprinzip wäre nun auch für die Linien 8015, 7228 usw. Satelliten zu erwarten, doch fehlen sie nach diesen Beobachtungen vollständig. Zeigt sich auch hierin wiederum eine Analogie zwischen Bergmannserie und I. Nebenserie, so besteht im Bau der vollständigen Dubletts der I. Nebenserie und denen der Bergmannserie ein wesentlicher Unterschied.

Bei der diffusen Nebenserie nimmt die Schwingungsdifferenz zwischen den starken Komponenten der Dubletts mit wachsender Seriennummer m zu, um sich asymptotisch dem Wert $2p_2 - 2p_1$ zu nähern, bei der Bergmannserie dagegen nimmt diese Schwingungsdiffernz ab, wie oben auseinandergesetzt wurde. Bei ihr ist die Schwingungsdifferenz für ein bestimmtes m größer als der erreichte Grenzwert.

Dies kommt auch in der Lage der Satelliten zum Ausdruck. Bei der I. Nebenserie liegt der Satellit nach kleineren ν, bei der Bergmannserie von Cs nach größeren ν. Dies ist schematisch in der Fig. 1 dargestellt, wo die nach dem Kombinationsprinzip zu erwartenden, aber nicht beobachteten Satelliten gestrichelt gezeichnet sind.

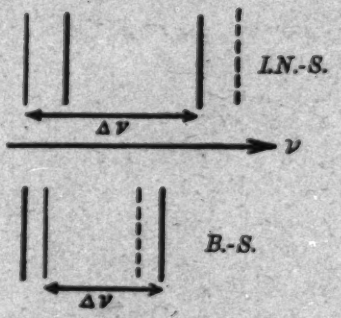


Fig. 1.

§ 5. Die Berechnung der Serien.

Die Resultate der Messung wurden weiterhin dazu verwendet, die Bergmannserie genau zu berechnen, besonders also die Grenzen der Serien festzulegen.

Der Berechnung wurde der theoretische Wert der Rydbergkonstanten für Cs $N_{Cs} = 109736{,}7$ zugrunde gelegt.

Bei Anwendung der Ritzschen Formel ergaben sich die Grenzen $3d_1 = 16809{,}51$ und $3d_2 = 16907{,}09$. Die Darstellung der Serien war befriedigend, doch zeigten die Abweichungen $\Delta\lambda_{ber.} - \Delta\lambda_{beob.}$ einen Gang, der nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden konnte, sondern der zu groben Näherung der Ritzschen Formel zugeschrieben werden mußte. Aus dem Gang war ersichtlich, daß die Grenzwerte etwas höher liegen müßten.

Zur genaueren Feststellung der Grenzen wurde deshalb die Sommerfeldsche Erweiterung der Ritzschen Formel verwendet, mit der auch Fues[1]) ganz gute Resultate erzielte. Die so errechneten Grenzen werden wesentlich besser sein, als die eben angeführten.

Die Berechnung der beiden Serien wurde unabhängig voneinander durchgeführt. Für die Grenze der ersten Hauptlinien ergab sich 16809,620 ($= 3d_1$), für die der zweiten Hauptlinien 16907,190 ($= 3d_2$). Die Darstellung der Serien mit diesen unabhängig voneinander errechneten Grenzen ist in den folgenden beiden Zusammenstellungen gegeben.

Grenze 16809,620 ($= 3d_1$) Konstanten: $b_1 = -\ 0{,}0335217$, $\beta_1 = 1{,}8108429 \cdot 10^{-6}$, $\beta_1' = -\ 2{,}044070 \cdot 10^{-11}$

m	4	5	6	7	8
λ I.-Å.-E.	*10123,61**)	8079,021	7279,949	6870,450	6628,654
$\nu_{Vak.}$	*9875,189*	12374,335	13732,580	14551,076	15081,855
$m\,b_1$	*6934,431*	4435,285	3077,040	2258,544	1727,765
$\lambda_{beob.} - \lambda_{ber.}$	+ 0,5	0	0	0	0

m	9	10	11	12	
λ I.-Å.-E.	6472,617	6365,518	6288,54	6231,19	
$\nu_{Vak.}$	15445,435	15705,303	15897,55	16043,85	
$m\,b_1$	1364,185	1104,317	912,07	765,77	
$\lambda_{beob.} = \lambda_{ber.}$	+ 0,001	− 0,002	− 0,04	− 0,16	

*) berechneter Wert, $\lambda_{beob.} = 10124{,}1$.

Dazu ist zu bemerken, daß wir nach der Meßgenauigkeit der Linien wohl bedenken müssen, daß die so berechneten Grenzen etwa auf 0,08 cm^{-1} richtig sein können. Wären z. B. alle Wellenlängen der Seriennummer 5, 6, 7 genau richtig, so würde bei einer Änderung der Wellenlänge für $m = 8$ um 0,001 Å.-E. die Grenze sich um etwa 0,02 cm^{-1} ändern.

1) E. Fues, Ann. d. Phys. 63. S. 1. 1920.

Grenze 16907,190 ($= 3d_2$) Konstanten: $b_2 = -\ 0{,}0333159$
$\beta_2 = 1{,}7754051 \cdot 10^{-6}$
$\beta_2' = -\ 1{,}813760 \cdot 10^{-11}$

m	4	5	6	7	8
λ L.-Å.-E.	*10024,32**)	8015,710	7228,526	6624,646	6586,646
ν Vak.	*9973,00*	12472,072	13830,272	14648,735	15179,489
$m\,b_2$	*6934,19*	4435,118	3076,918	2258,455	1727,701
$\lambda_{beob.}$ $-\lambda_{ber.}$	+ 1,1	0	0	0	0

m	9	10	11	12	
λ L.-Å.-E.	6431,966	6326,204	6250,20	—	
ν Vak.	15543,054	15802,900	15995,06	—	
$m\,b_2$	1364,136	1104,290	912,13	—	
$\lambda_{beob.}$ $-\lambda_{ber.}$	+ 0,001	+ 0,002	− 0,02	—	

*) berechneter Wert.
$\lambda_{beob.} = 10025{,}4$.

Aus diesem Grunde ist der Schluß berechtigt, daß sich die beiden Linienfolgen zwei Grenzen nähern, die den Schwingungsabstand $\Delta\,\nu = 97{,}590$ nähern. Dies haben wir oben aus der Annahme geschlossen, daß die schwachen Linien in der Nähe der ersten Hauptlinie als „Satelliten" aufzufassen sind. Der aus der direkten Grenzbestimmung erschlossene Schwingungsabstand $\Delta\,\nu = 97{,}570$ ist nach diesen Auseinandersetzungen in vollem Einklang mit dem direkt gemessenen Wert $\Delta\,\nu = 97{,}590$.

Um diesen, von keiner Serienformel abhängigen Schwingungsabstand der Seriengrenzen zum Ausdruck zu bringen, ist im folgenden Schema, das an die Stelle des zweiten zu setzen wäre, als Grenze der zweiten Hauptlinien der Wert

$$16809{,}620 + 97{,}590 = 16907{,}210$$

gesetzt und die Berechnung mit dieser Grenze ausgeführt worden. Wie man sieht, bleiben die so erhaltenen Werte $\Delta\,\lambda_{beob.} - \Delta\,\lambda_{ber.}$ vollkommen innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze!

Grenze 16907,210 ($= 3d_1$) Konstanten: $b_2 = -0{,}0334057$, $\beta_2 = 1{,}809942 \cdot 10^{-6}$, $\beta_2' = -2{,}193136 \cdot 10^{-11}$

m	4	5	6	7
λ I.-Å.-E.	—	8015,710	7228,526	6824,646
ν Vak.	—	12472,072	13830,272	14648,735
$m\,b_2$	—	4435,138	3076,938	2258,475
$\lambda_{beob.} - \lambda_{ber.}$	—	0	0	0

m	8	9	10	11
λ I.-Å.-E.	6586,019	6431,966	6328,204	6250,20
ν Vak.	15179,489	15543,054	15802,900	15995,06
$m\,b_2$	1727,721	1364,156	1104,31	912,15
$\lambda_{beob.} - \lambda_{ber.}$	+ 0,001	+ 0,003	+ 0,003	− 0,02

Die Satelliten ergeben sich also dann als die Kombinationen:

	berechnet	beobachtet	$\Delta\lambda$
$8d_1 - 5b_2 =$	12974,482	12874,485	− 0,002
$8d_1 - 6b_2 =$	19792,682	19792,682	0,000
$9d_1 - 7b_2 =$	14551,145	14551,141	+ 0,002

Es schien mir wichtig, die erhaltenen Resultate so ausführlich zu diskutieren, um zu zeigen, daß alle Beobachtungen einem die gegebene Auffassung aufdrängen. Mit den bisherigen spektroskopischen Erfahrungen ist freilich die Bergmannserie von Cäsium nicht im Einklang. Für den Gang der $\Delta\nu$ und die daraus folgende verkehrte Lage der Satelliten wurde dies oben schon gezeigt. Auffallend erscheint besonders noch folgendes. Für den Wert $4b_1 - 4b_2$ entnimmt man aus den oben gegebenen Serienberechnungen den Wert $0{,}25\,\mathrm{cm}^{-1}$. Vergleicht man damit die Differenzen $2p_2 - 2p_1 = 554$ und $3d_2 - 3d_1 = 98\,\mathrm{cm}^{-1}$, so sieht man, daß diese Abnahme von 554 auf 98 sich nicht in dem erwarteten Maße auf $4b_1 - 4b_2$ fortsetzt.

Dem mit der Interferenzspektroskopie Vertrauten ist bekannt, daß man bei nicht genügender Vorsicht mit dem Interferometer bzw. Etalon nach Fabry u. Perot leicht große Fehler machen kann, d. h. etwa von der Ordnung 10^{-1} Å.-E., falls die Ordnungszahl des gemessenen Interferenzrings nicht bekannt ist. Den ungefähren Wert kennt man meistens aus

Gittermessungen, von dem man dann auf die genaue (*ganzzahlige*) Ordnungszahl schließen kann. Im vorliegenden Falle konnten die schwachen Begleiter nicht mit dem zur Verfügung stehenden Gitter von der Hauptlinie getrennt werden. In diesem Falle wendet man bekanntlich das Verfahren der übereinstimmenden Werte bei verschiedenen Distanzen an. Ist die zu messende Wellenlänge nur ungenau bekannt, so ist die Ordnungszahl nur auf einige Einheiten bekannt und den verschiedenen, möglichen Ordnungszahlen entsprechen verschiedene mögliche Wellenlängen. Trägt man diese für die verschiedenen Etalondistanzen in einer Tabelle zusammen, so erhält man im allgemeinen nur einen bestimmten Wert, der für alle Distanzen gleich ist.

Es scheint mir wichtig, an einem Beispiel zu zeigen, daß durch dieses Verfahren derartige Meßfehler für die Satelliten ausgeschlossen sind.

Wir wählen dazu die Linie 8078,928.

Zu bemerken ist, daß für diese Messungen der auf Na 5889 bezogene Wert der Linie 6354,565 diente. Um auf den internationalen Wert 6954,552 zu korrigieren, bedürfen die angeführten Wellenlängenwerte eine Korrektion, die für 8078 — 0,017 Å.-E. beträgt.

Es ergeben sich für diese Linie folgende Möglichkeiten.

Etalondistanz 16 mm	Etalondistanz 10 mm	Etalondistanz 6 mm
8076,8961	8076,9855	
7,1007		
,3053	7,3122	7,3042
,5099		
,7145	,6389	
,9191	,9656	7,8520
8078,1237		
,3283	8,2923	8,3998
,5329		
,7375	,6190	
,9421	,9457	,9476
8079,1467		
,3513	9,2724	
,5559	,5991	9.4954
,7605		
,9651	,9258	
8080,1697	0,2525	0,0432
,3743		
,5789	,5792	,5910
,7835		

Von den unterstrichenen möglichen Werten ist im Bereich von 4 Å.-E. nur einer bei drei Distanzen zugleich übereinstimmend.

Als Korrektion für den Phasensprung ergibt sich + 0,012 in Ordnungszahlen; $\delta\lambda$ in 10^{-4} Å.-E. beträgt somit für 16 mm — 25, 10 mm — 40, 6 mm — 66; daraus ergibt der Wert 8078,940 und mit der oben angegebenen Korrektion auf I.-Å.-E. (— 0,017) 8078,923, der auch in der Tabelle zu finden ist. (Die in der Aufstellung verwendeten Wellenlängen sind Mittel aus verschiedenen Messungen bei gegebener Distanz.)

Nur für die Linie $9d_1 - 7b_2$ $\lambda = 6870{,}419$ war dieses Verfahren nicht anwendbar, da sie nur bei einer Etalondistanz von 16 mm von der Hauptlinie getrennt zu erhalten war.

Über die Numerierung der Terme ist noch ein Wort zu sagen. Die Wahl des Index der Serienbuchstaben wird immer in der Weise bei Dublett- oder Triplettsystemen getroffen, daß dem kleineren Term der kleinere Index zugeordnet wird, so daß also etwa

$$m p_2 > m p_1 \quad \text{und} \quad m d_2 > m d_1$$

ist. Man kann aber auch die Intensität als ordnendes Prinzip gelten lassen; bei den angeführten Serien geht die Intensität im umgekehrten Sinn, also $m p_1$ stärker als $m p_2$, $m d_1$ stärker als $m d_2$. Die relativ stärkste Linie erhält also den Index 1 usf. Führt man dieses Prinzip allgemein durch, so erhält man als „Auswahlregel" für die vollständigen Dubletts $\nu = 2p_i - m_d j$: es treten die Linien auf, für die $j \geqq i$.

Würden wir bei der Bergmannserie von Cäsium als ordnendes Prinzip die Termgröße gelten lassen, so wäre die Regel $j \geqq i$ nicht erfüllt. Als Beispiel diene das Paar $5b$. Die vorkommenden Terme sind:

4435,138 und 4495,285,

der erste wäre also $5b_1$, der zweite $5b_2$ zu bezeichnen. Die beobachteten Linien wären dann:

$9d_1 - 5b_2$ (1. Hauptlinie),
$8d_2 - 5b_1$ (2. Hauptlinie),
$9d_1 - 5b_1$ (Satellit).

Die obige Regel, der sicher ein tiefer theoretischer Sinn unterliegt, besteht also nicht, da hier $j \gtrless i$ ist. Ordnen wir dagegen nach der Intensität (die Linien mit den Satelliten sind die stärksten!), dann muß sein:

$$4495{,}138 = 5b_2, \qquad 4495{,}285 = 5b_1,$$

und die beobachteten Linien sind dann

$$3d_1 - 5b_1 \text{ (1. Hauptlinie)},$$
$$3d_1 - 5b_2 \text{ (Satellit)},$$
$$3d_2 - 5b_2 \text{ (2. Hauptlinie)}.$$

und es gilt die Regel: $j \geqq i$.

Hält man also an der Auswahlregel fest, so ergibt sich als einzig mögliches Ordnungsprinzip die relative Intensität.

§ 6. Das Auswahlprinzip.

Zur Erklärung der eben besprochenen Auswahlregel, d. h. also der Struktur der vollständigen Dublette und Triplette, nimmt Sommerfeld an[1], daß jeder Termart eine bestimmte „innere Quantenzahl" zukomme. Durch Ausdehnung des Rubinowicz-Bohrschen Auswahlprinzips auf diese inneren Quantenzahlen, gelingt so die Erklärung der Strukturverhältnisse.

Dehnt man diese Betrachtungen auf die Bergmannserie aus, so scheint hier dieses Auswahlprinzip zu versagen.

Nach Sommerfeld wären die verborgenen Quantenzahlen für die d-Terme 2 und 3, für die b-Terme 3 und 4. Es sind dann folgende Möglichkeiten der Zuordnung möglich:

1. Wir numerieren die Terme nach der Größe; es soll also $3d_1 < 3d_2$, $m\,b_1 < m\,b_2$ sein. Durch analoge Weiterbildung der Sommerfeldschen Zuordnung[2]) wäre dann dem b_2-Term die Quantenzahl 3, dem b_1-Term 4 zuzuordnen. Wir kommen so zu dem Bild Fig. 2a. Nach Rubinowicz-Bohr sind nun im allegemeinen folgende Übergänge zulässig: $n \to n-1$, $n \to n+1$, $n \to n$; der erste wird bevorzugt und soll also zu Linien größter Intensität Veranlassung geben.

---

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63. S. 221. 1920.
2) Vgl. Fig. 4a bei Sommerfeld, a. a. O. S. 231.

Die hiernach abgeleitete Linienstruktur ist in Fig. 2a gezeichnet und wie man durch Vergleich mit Fig. 1 (Bergmannserie) erkennt, wird die Beobachtung nicht richtig wiedergegeben. $3 \to 3$ müßte ja die erste Hauptlinie, $4 \to 3$ den Satelliten, $3 \to 2$ Intensität 0, und der überhaupt verbotene Übergang $4 \to 2$ die zweite Hauptlinie ergeben.

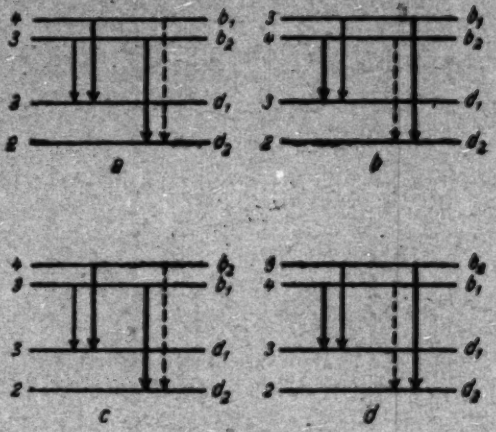


Fig. 2.

Das Auswahlprinzip stellt die Verhältnisse nur dann richtig dar, wenn die Zuordnung der Quantenzahlen in der in Fig. 2b angegebenen Weise erfolgt. Dann ergibt sich:

$4 \to 3$ 1. Hauptlinie, $3 \to 3$ Satellit,

$3 \to 2$ 2. Hauptlinie, $4 \to 2$ 0

2. Wählen wir die Bezeichnung der Terme nach der Intensität (b_1 stärker als b_2), dann gilt für die auftretenden Linien $\nu = 3d_i - m\,b\,j$, wie wir oben sahen die alte Regel $j \leqq i$. Von den hier möglichen Zuordnungen geben die Figuren 2c und 2d Rechenschaft. Nur 2d ist mit der Beobachtung im Einklang.

§ 7.

Aus den Messungen der Linien der Nebenserien läßt sich noch mit großer Genauigkeit der Wert $2p_2 - 2p_1$ ableiten. Er ist ja gleich der Schwingungsdifferenz der Paare der ersten zweiten Nebenserie. Gemessen sind folgende Kombinationen:

		λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$	$\Delta\nu$
II. Nebenserie:	$2p_1 - 3{,}5s$	7949,879	12584,856	554,043
	$2p_2 - 3{,}5s$	7608,895	13138,899	
	$2p_1 - 4{,}5s$	6586,506	15178,367	554,033
	$2p_2 - 4{,}5s$	6354,552	15732,405	
I. Nebenserie:	$2p_1 - 5d_2$	6988,488	14315,548	554,042
	$2p_2 - 5d_2$	6729,279	14869,590	
	$2p_1 - 6d_2$	6217,598	16078,936	554,043
	$2p_2 - 6d_2$	6010,489	16632,979	

Als Mittelwert erhält man 554,042. Da diese Paare über das gleiche Gebiet wie die Bergmannserienlinien verteilt liegen, läßt sich aus dieser guten Übereinstimmung ein Schluß auf die Güte aller Messungen ziehen.

§ 8. Die x-Terme.

Die früher von mir gefundenen Cäsiumlinien 8054 und 7991, 7271 und 7229 sind bei keiner der benutzten Röhren aufgetreten.

Die Auffassung dieser Linien als Kombinationen $3d_1 - mb'$ und $3d_2 - mb'$ $(m = 5{,}6)$, wie sie in dem dort gegebenen Schema der Bergmannserie angegeben sind, habe ich schon lange aufgegeben. Die Darstellung der Linien als Kombinationen $3d_i - 5x$ bzw. $3d_i - 6x$, wie sie von Paschen und Sommerfeld vorgeschlagen wird, ist zweifellos die richtige.

Es ergeben sich so die Terme (Mittelwerte!)

$$5x = 4395{,}9 \quad \text{und} \quad 6x = 3059{,}3.$$

Die bei Dunz angegebene Kombination $4\Delta p - N/5^2$ stimmt mit diesem x-Term bedeutend besser, als mit dem einfachen Balmerterm:

$4\Delta p - 5x = 6984{,}5 - 4395{,}9 = 2588{,}6$ (beob. ist 2587,5)

gegen

$4\Delta p - N/5^2 = 6984{,}5 - 4387{,}2 = 2547{,}3$ (beob. ist 2587,5.

Daß diese Linien $3d_i - mx$ nicht in der Röhre auftreten, ist im Einklang mit dem Auswahlprinzip, das für diese Serie (Übergang $5 \to 3$!) unnormale Emissionsbedingungen, z. B.

hohe elektrische Felder, voraussetzt. Sie wurden bis jetzt nur im Luftbogen bei großer Dampfdichte beobachtet. Nach den Starkschen Ansichten darf man daher erwarten, daß diese Serie $9d_i - mx$ im elektrischen Feld hervortreten wird.

Überhaupt ist für die Bergmannserie, wie für die x-Serie ein starker Einfluß des elektrischen Feldes zu erwarten, da diese Linien bei großer Dampfdichte sehr unscharf werden.

Es ist nun die Frage, wie sich die Strukturverhältnisse der Bergmannserie bei anderen Dublettsystemen gestaltet. Für die Alkalien ist bei Rubidium vielleicht noch eine Andeutung zu erhalten. Günstiger liegen die Verhältnisse für die Bergmannserie der Funkenspektren der Erdalkalien, die allerdings im äußersten Ultraviolett verlaufen.

Für ein Triplettsystem ist die dreifache Natur des b-Termes von F. A. Saunders[1]) nachgewiesen worden, der nach genauen Messungen von A. S. King[2]) das Seriensystem von Barium revidiert und erweitert hat. Seine wichtigen Resultate lassen sich freilich zu einem Vergleich mit den Ergebnissen bei Cäsium nicht heranziehen, da bei den Erdalkalien, bei Barium in besonders ausgeprägter Weise, Anomalien auftreten, die bei den Alkalien nicht beobachtet sind.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich" ausgeführt.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

1) F. A. Saunders, Astroph. Journ. 51. S. 23. 1920.
2) Arthur S. King, Astroph. Journ. 48. S. 13. 1918.

(Eingegangen 18. April 1921.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P. — **System Gaede, D. R. P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. **Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.**

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. W. Röcker. Neubestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen von Wasserstoff durch Versuche mit der Beknerschen Röhre und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents 393
2. R. Seeliger und D. Thaer. Die Bogen- und Funkenspektra der Alkalien, Erdalkalien und Erden. (Hierzu Tafel I.) . . 423
3. A. Marsh. Die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum 449
4. Martin Wagenschein. Experimentelle Untersuchung über das Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeits- oder Gasmasse 461

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren meistens möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, des Bands, Seiten- und Jahrzahl anzuführen.

1921. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Neubestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen von Wasserstoff durch Versuche mit der Behnschen Röhre und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents;*

von W. Rücker.

Inhalt: Allgemeiner Teil: 1. Veranlassung. 2. Historisches. 3. Grundlagen der Schallmethode. 4. Versuchsmethode. — Experimenteller Teil: 1. Vorversuche mit Luft, Leuchtgas und Wasserstoff. 2. Endgültige Bestimmungen. — Theoretischer Teil: 1. Korrektion wegen Röhrenwandung und realen Gaszustandes. 2. Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents. — Gründe für das Scheitern der 2-Knotenversuche und experimentelle Bestätigung. — Ergebnisse.

Allgemeiner Teil.

1. Veranlassung zur Arbeit.

Vorliegende Arbeit schließt sich einer Reihe anderer an, die im hiesigen Institut auf Veranlassung von F. Richarz ausgeführt worden sind[1]) mit dem Ziel, für möglichst viele Gase zuverlässige Werte von c_p und $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ zu erhalten, um mit diesen Konstanten unter Benutzung neuerer Zustandsgleichungen womöglich bessere Berechnungen des mechanischen Wärmeäquivalents nach J. R. Mayer zu erzielen.

Für Luft, Sauerstoff und Stickstoff waren diese Bestimmungen und Neuberechnungen schon mit Erfolg durchgeführt.[2]) Für Wasserstoff, der bisher bei der Berechnung einen ziemlich weit abweichenden Wert ergab, fehlte noch eine Neubestimmung von $\varkappa$. Es erschien somit nötig, zumal die vorhandenen $\varkappa$-Werte weit voneinander verschieden waren, mit

1) F. Richarz, Neuberechnungen des mechanischen Wärmeäquivalents auf Grund im hiesigen Institut ausgeführter Messungen. Marb. Sitz. Ber. 6. vom 13. Nov. 1912. S. 145 und F. Richarz, Über den Wert der Schallgeschwindigkeit nach neueren Versuchen und Berechnungen. Marb. Sitz. Ber. 28. Nov. 1919.

2) Vgl. auch F. A. Schulze u. H. Rathjen, Ann. d. Phys. 49. S. 468. 1916.

der Schallmethode sogar *keine* einwandfreie Bestimmung vorhanden war, diese Neubestimmung möglichst sorgfältig vorzunehmen, und zwar nach der Schallmethode.

2. Bisherige Bestimmungen.

Die bisher vorliegenden Bestimmungen von $\varkappa$ in Wasserstoff sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Jahr	Autor	Literatur	$\varkappa$	Methode
1829	P. L. Dulong	Pogg. Ann. 16. S. 438. 1829	1,399[1]	Schallgeschw. in Pfeifen
1858	A. Masson	Ann. chim. phys. 53. S. 268. 1858	1,376	Clément-Desormes
1862	A. Cazin	„ „ „ 66. S. 206. 1862	1,41	Clément-Desormes
1868	V. Regnault	Compt. rend. 66. S. 209. 1868	1,396	Schallgeschw. in lang. Röhren
1870	Jamin u. Richard	„ „ 71. S. 336. 1870	1,41	Jamin-Richard
1873	W. C. Röntgen	Wied. Ann. 148. S. 580. 1873	1,3852	Clément-Desormes
1894	J. W. Low	Inaug.-Diss. Leipzig 1894	1,3585	Schallgeschw. in kurz. Röhren
1895	G. Maneuvrier	Ann. chim. phys. 6. S. 321. 1895	1,384	Maneuvrier
1898	O. Lummer u. E. Pringsheim	Ann. d. Phys. 64. S. 555. 1898	1,4084	Lummer und Pringsheim
1904	J. Sturm	„ „ „ 14. S. 822. 1904	1,4036	Schallgeschw. in kurz. Röhren
1914	H. N. Mercer	Proc. Phys. Soc. 26. S. 155. 1914	1,398	Lummer u. Pr.
1915	G. Schweikert	Ann. d. Phys. 48. S. 593. 1915	1,382	Schallgeschw. in kurz. Röhren
1917	M. C. Shields	Phys. Rev. 10. S. 525. 1917	1,4012	Lummer u. Pr.

Auf eine Besprechung der Arbeiten und Werte muß leider hier verzichtet werden. Es sei nur erwähnt, daß als wirklich einwandfrei nur die Bestimmung von Lummer und Pringsheim angesehen werden kann. Die übrigen Autoren verwenden teils eine ungenaue Versuchsmethode, teils unzulängliche Apparaturen, teils unreines Gas und ziehen meist selbst ihre Werte in Frage. Die beiden Neubestimmungen nach der Lummer-Pringsheimschen Methode, die von Mercer und Shields, verwenden so kleine Gasballons, — bis zu 300 cbcm —, daß meines Erachtens ein Fehler durch Temperaturausgleich

1) Erhalten aus 1,407 durch Umrechnung, wobei statt 333 m/sec der zurzeit wahrscheinlichste Wert für die Schallgeschwindigkeit in Luft zugrunde gelegt wurde.

unvermeidlich ist. Die im Vergleich zu Lummer-Pringsheim *kleinen* Werte scheinen diese Vermutung zu bekräftigen.[1]) Nach der Schallmethode ist keine wirklich befriedigende Bestimmung vorhanden.

3. Grundlagen der Schallmethode.

Aus der Hydrodynamik ergibt sich folgende allgemein gültige Beziehung zwischen Druck p, Dichte s eines Körpers und seiner Schallgeschwindigkeit u:

$$u = \sqrt{\frac{dp}{ds}}. \tag{1}$$

Wendet man diese Gleichung an auf ein ideales Gas, indem man mit Laplace annimmt, daß die schnell fortschreitenden Schallwellen adiabatischen Bedingungen unterliegen, so erhält man nach geringen Umformungen:

$$u = \sqrt{\frac{\Re \cdot T}{M} \cdot \varkappa},$$

worin $\Re$ die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Mol.-Gewicht bedeutet. Führen wir hierin mit der allgemein gültigen Beziehung: $u = \nu \cdot \lambda$ die Schwingungszahl ν und Wellenlänge λ eines Tones ein, so bekommen wir:

$$\nu \cdot \lambda = \sqrt{\frac{\Re \cdot T}{M} \varkappa}$$

und bei vergleichenden Wellenlängenmessungen in zwei Gasen bei gleicher Tonerregung und gleicher Temperatur:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{M_2 \cdot \varkappa_1}{M_1 \cdot \varkappa_2}}.$$

Hieraus:

$$\varkappa_1 = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \varkappa_2. \tag{3}$$

In unserem Fall möge der Index (1) sich auf Wasserstoff, der Index (2) auf Luft beziehen.

Bezüglich der $\varkappa$-Werte ist folgendes zu beachten: In Gleichung (3), die unter „idealen" Voraussetzungen abgeleitet ist, sind auch die idealen $\varkappa$-Werte enthalten. Wenn man also, wie es bei mir der Fall war, für $\varkappa_2$ statt des idealen

1) Vgl. O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. 64. S. 568. 1898.

Wertes den reellen einsetzt, der erhalten ist unter Berücksichtigung der Abweichungen der Luft vom idealen Gaszustand, so besitzt der dann aus Gleichung (3) errechnete $\varkappa$-Wert zunächst nur die Bedeutung eines rechnerischen Zwischenwertes. Wenn wir für diesen Zwischenwert die Bezeichnung $\varkappa_1'$ einführen, so haben wir schließlich:

$$(3') \qquad \varkappa_1' = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \varkappa_2 .$$

Die Ableitung der streng gültigen Gleichung bzw. des Korrekturgliedes für $\varkappa_1'$ wurde erst später ausgeführt.

Zur Auffindung von $\varkappa_2$, des zurzeit wahrscheinlichsten $\varkappa$-Wertes für Luft wurden folgende neuere Bestimmungen[1]) zur Mittelberechnung herangezogen:

Jahr	Autor	Literatur	$\varkappa_1'$	$\varkappa_2$	Methode
1877	H. Kayser (Aus den weitesten Röhren nach Stevens)	Wied. Ann. 2. S. 218. 1877	1,4009	1,4024	Schallgeschw. in kurzen Röhren
1894	J. W. Low (Korrig. nach Stevens)	Inaug.-Diss. Leipzig 1894	1,4012	1,4025	desgl.
1898	O. Lummer und E. Pringsheim	Wied. Ann. 64. S. 555. 1898	1,4025	1,4035	Temp.-Messung einer adiab. Entspannung
1900	Violle und Vautier	Ann. chim. phys. 19. S. 306. 1890	1,4009	1,4024	Schallgeschw. in langen Röhren
1902	E. H. Stevens	Ann. d. Phys. 7. S. 285. 1902	1,4006	1,4021	Schallgeschw. in kurzen Röhren
1903	A. Makover	Phil. Mag. [6] 5. S. 226. 1903	1,4010	1,4020	Temp.-Mess. einer adiab. Entsp.
1905	Thos. C. Hebb	Phys. Rev. 20. S. 89. 1905	1,4003	1,4018	Schallgeschw. zw. parab. Spiegeln
1912	H. W. Moody	Phys. Ztschr. 13. S. 383. 1912	1,4011	1,4021	Temp.-Mess. einer adiab. Entsp.
1912	E. Höhne	Inaug.-Diss. Breslau 1912	1,4023	1,4033	desgl.
1913	J. R. Partington	Phys. Ztschr. 14. S. 969. 1913	1,4022	1,4032	desgl.
1917	M. C. Shields	Phys. Rev. [2] 10. S. 525. 1917	1,4017	1,4029	desgl.
		Mittel:		1,4026	

Als $\varkappa$-Wert für Luft ist also zu setzen:

$$\varkappa_2 = 1{,}4026 .$$

1) Errechnungen des korrigierten $\varkappa_2$-Wertes, wo sie noch nötig waren, wurden mit Hilfe der Formel vorgenommen, die von F. A. Schulze, a. a. O. hergeleitet ist.

Außerdem ergeben sich die beiden anderen Konstanten aus den Tabellen[1]) zu:

$$M_1 = 2{,}016$$
$$M_2 = 28{,}946.$$

Wenn also durch den Versuch noch das Verhältnis λ_1/λ_2 erhalten wird, so ist mit Hilfe von (3') der Wert von $\varkappa_1$ zu berechnen.

4. Die gewählte Versuchsmethode.

Nachdem ich bei meinen ersten Vorversuchen die sogenannte Resonanzmethode verwandt hatte, die bereits des öfteren im Institut benutzt worden war, für meine Zwecke jedoch einige Mängel aufwies, ging ich bald auf Anraten von Prof. F. A. Schulze zu einer anderen Anordnung über, die sich bei Versuchen mit Argon[2]) bewährt hatte. Es war die Kundtsche[3]) Versuchsmethode in der von Behn und Geiger[4]) verbesserten Form. Bei ihr befindet sich das zu untersuchende Gas in einer mit Staubpulver beschickten beiderseits abgeschlossenen Röhre, die darauf in der Mitte fest eingeklemmt und mittels eines feuchten Lappens durch axiales Anreiben zum Tönen gebracht wird. Die longitudinalen Schwingungen der Glasröhre werden durch die beiden Endflächen derselben auf die im Inneren befindliche Gassäule übertragen. Befindet sich nun in dieser gerade ein ganzes Vielfaches einer ganzen Wellenlänge, herrscht also dort Resonanz, so bilden sich stehende Schwingungen aus, die nun das Pulver zu den bekannten Staubfiguren anordnen. Die Herstellung der Resonanz war die Schwierigkeit bei dieser Methode, da eine Längenabstimmung wegen der verschlossenen Enden unmöglich war.

Behn und Geiger hatten deshalb Versuche angestellt, die Resonanz auf anderem Wege zu erhalten. Es fanden sich zwei Möglichkeiten: Abstimmung durch Belastung und durch Temperaturveränderung. Da die zweite Methode sich, ab-

1) S. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik 1914.

2) F. Strieder, Inaug.-Diss. Marburg 1915.

3) A. Kundt, Pogg. Ann. 127. S. 497. 1866; 128. S. 388. 1866; 135. S. 337 u. 527. 1868.

4) U. Behn u. H. Geiger, Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 1907. Heft 22. S. 657.

gesehen von kleinen Intervallen, als schwierig durchführbar erwies, hatten sie die Belastungsabstimmung gewählt, bei der bis zum Eintreten der Resonanz dünne Metallscheibchen an beide Enden der Röhren gekittet wurden.

Um mit der Anordnung vergleichende Messungen ausführen zu können, wurde ein zweites mit trockener Luft gefülltes Glasrohr, dessen Inneres einerseits durch einen verschiebbaren Kolben abgestimmt werden konnte, mit der anderen, offenen Seite nahe vor einem Ende des Behnschen Rohres so befestigt, daß es die axiale Verlängerung desselben bildete, und hierin mittels der Staubfiguren die Wellenlänge in Luft festgestellt. Aus dem Wellenlängenverhältnis der beiden Gase war dann das Verhältnis der $\varkappa$-Werte zu berechnen.

Da diese Methode gerade für Wasserstoffversuche gegenüber der erst erwähnten gewichtige Vorteile aufwies, wie absolute Abgeschlossenheit des Gases, größere Intensität der Erregung durch zwei schwingende Flächen u. a., mußte sie mehr Aussicht auf Erfolg bieten.

Experimenteller Teil.

1. Vorversuche mit Luft, Leuchtgas und Wasserstoff.

Zum Festhalten der Behnschen Röhre diente ein Bock mit Einklemmvorrichtungen [1]), der fest am Tisch befestigt wurde. Die Röhren, zunächst von 2,5 cm, bei den Wasserstoffversuchen von 4 cm innerer Weite, erhielten die aus den Figg. 2—6 ersichtliche Form. Die Länge wurde nach mehrfachem Probieren in den späteren Versuchen gleich 80 cm gewählt.

Als geeignetstes Werkzeug zur Tonerregung erwies sich ein mit Alkohol angefeuchtetes Wolltuch.

Als Staubpulver verwandte ich zunächst feine Korkfeilspäne, später ein von W. Jäger [2]) angegebenes Kohlepulver, das neben seinem geringen Gewicht und guter Sichtbarkeit noch den Vorteil hatte, daß es zur Trocknung und Reinigung geglüht werden konnte.

Die Reinigung der Versuchsröhre geschah in der für Glassachen üblichen Weise. Zur Trocknung wurde das Rohr

1) F. Strieder, Diss. Marburg, 1915, S. 18.
2) W. Jäger, Wied. Ann. 36. S. 172.

dicht über einem Glasofen aufgehängt und unter ständigem Drehen etwa 1 Stunde gut getrocknete Luft hindurchgesaugt. Darauf wurde das ausgeglühte Kohlepulver in geringer Menge eingeschüttet und die Röhre verschlossen.

In den Vorversuchen mit Luft wurden unter anderem bald erkannt, daß es unmöglich war, durch Verändern der Rohrlänge die Anzahl der entstehenden Staubfiguren zu vergrößern, daß vielmehr nach dem Gesetz $\frac{u_{Gl}}{u_G} = \frac{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_{Gl}}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_G}$, wenn die Glasröhre mit *einem* Knoten schwingt, die Anzahl der enthaltenen Gashalbwellen bestimmt ist durch das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in Glasröhre und Gas, und zwar in Wasserstoff zu etwa 4. Da von diesen vier nur die zwei mittleren meßbar sind, so war eine Erhöhung der Zahl anzustreben.

Wie aus der Gleichung ersichtlich, war dies nur dadurch erreichbar, daß man mit mehrfacher Einklemmung der Röhre arbeitete.

Ein gemäß dieser Überlegung angestellter Zwei-Knotenversuch mit Luft ergab durch Zufall ohne Belastung der Röhre Abstimmung und Figurenbildung. Weitere Versuche mit Leuchtgas zeigten jedoch, daß eine nicht vorhandene Abstimmung hier durch Belastung nicht herbeizuführen war, indem die Tonerregung allmählich unmöglich wurde. Diese Beobachtung, die auch später wiederholt gemacht wurde, zeigte, daß abgesehen von der einmaligen Einklemmung die Belastungsabstimmung nur angewandt werden kann, um eine fast vorhandene Resonanz durch ganz geringe Beschwerung zu verbessern.

Ich suchte demnach Röhren zu finden, bei denen die Abstimmung mit Wasserstofffüllung beim 2. Longitudinalton ohne weiteres zu erwarten war. Als Kriterium für die Brauchbarkeit einer Röhre diente folgender Versuch: Sie wurde mit einer 2,5 cm weiten Luftröhre gekoppelt und in dieser die Luftwellenlänge λ_2 für den 2. Longitudinalton der zu prüfenden Röhre festgestellt. Aus λ_2 ergab sich dann die entsprechende Wasserstoffwelle λ_1 mit Hilfe von Formel (3), wobei annähernd $\varkappa_1 = \varkappa_2$ gesetzt wurde:

$$(3)\qquad \begin{cases} \varkappa_1 = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 \frac{m_1}{m_2}\varkappa_2, \\ \lambda_1 = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\lambda_2 = 3{,}79\cdot\lambda_2. \end{cases}$$

Da sich weiter, wie erwähnt, beim 2. Longitudinalton 8 Halbwellen ausbilden mußten, so ergab sich deren Länge zu:

$$8\cdot\frac{\lambda_1}{2} = 8\cdot 3{,}79\,\frac{\lambda_2}{2} = l.$$

Stimmte das bei dieser „Abstimmungsprobe" erhaltene l mit der wirklichen inneren Länge der Röhre überein, so war mit Wasserstoff Abstimmung zu erwarten, und die Röhre wurde gefüllt.

Die Darstellung des Gases geschah elektrolytisch in dem später beschriebenen Apparat, die Trocknung durch Chlorkalzium und konz. Schwefelsäure. Die Versuchsröhren wurden mit Bleiröhrchen[1]) und Siegellack in die Leitung gefügt, die darauf nach einem Manometer in der Wasserstrahlluftpumpe endete. Nach der Füllung wurden die Röhren abgetrennt durch Zu- und Abkneifen der Bleiröhren.

Die erste so vorbereitete Röhre gab zweifach eingeklemmt und angerieben sofort Figuren, jedoch statt der zu erwartenden 8 Halbwellen 9, was nur durch mangelhafte Luftverdrängung zu erklären war. Nach sorgfältiger Neufüllung war trotz vielen Bemühens keine Figurenbildung mehr zu erzielen.

Drei weitere Röhren, bei denen laut „Abstimmungsprobe" gute Resonanz vorhanden sein mußte, gaben dasselbe negative Resultat.

Der Grund zu diesen Mißerfolgen konnte darin liegen, daß die Abstimmung genauer sein mußte, als dies durch das Probieren mit den verschiedenen Röhren erreicht werden konnte, zumal auch die Abstimmungsprobe mit dem Luftrohr nur annähernd gültig war. Um nun die Wellenlängen *langsam* verändern zu können, gewissermaßen über die vermutete Stelle der Abstimmung hinübertasten zu können, versuchte ich jetzt mit zwei Röhren die Temperaturabstimmung.

Sie wurden in der Nähe eines Gasofens eingeklemmt und dann, von 15° C. beginnend bei ständig steigender Temperatur dauernd angerieben, mit der einzigen Unterbrechung, daß das

1) F. Strieder, Diss. Marburg, 1915, S. 21.

Pulver von Zeit zu Zeit neu verteilt wurde. Für die eine Röhre z. B. war bei 15° C. nach Vergleich mit dem Luftrohr:

$$l = 8(\lambda_1/2) = 551{,}8 \text{ mm}.$$

Da die innere Länge tatsächlich 554 mm betrug, war die Abstimmung noch unterschritten. Bei 18° C. war bereits:

$$l = 555 \text{ mm}.$$

Trotzdem also zwischen diesen beiden Temperaturen die Abstimmung liegen mußte, wurde keine Figurenbildung erzielt, auch nicht bei Weiterführung des Versuchs bis 50° C. hinauf. Erst bei der Temperatur von 50° C. bildeten sich schwache Rippungen durch die ganze Röhre hin, jedoch ohne Andeutung eines Knotenpunktes. Da die Heizung mit dieser primitiven Anordnung nicht weiter getrieben werden konnte, so konnte ich diese Erscheinung leider nicht weiter verfolgen, komme aber später noch darauf zurück.

Ich versuchte schließlich noch, mit erhöhtem Druck etwas zu erreichen, und stellte mir einen behelfsmäßigen Apparat zusammen, um das Gas bis zu einer Atmosphäre Überdruck komprimieren zu können. Es wurden darauf zwei Röhren nach vollkommener Verdrängung der Luft mit einer Atmosphäre Überdruck gefüllt und sofort wieder die Temperaturabstimmung angewandt. Trotz Ausdehnung derselben bis 50° C. wurde wieder kein Erfolg erzielt.

So waren sämtliche Versuche mit zweifacher Einklemmung ergebnislos verlaufen. Eine Erklärung dafür fand ich erst später.

Ich wollte nun zunächst auf die einfache Einklemmung zurückgreifen. Da die Tonintensität hierbei bedeutend größer war, auch die Abstimmung leichter, so war noch eher auf ein Gelingen der Versuche zu rechnen.

Bei diesen Versuchen zeigte sich jedoch, daß man je nach Umständen zwei verschiedene Töne erhalten konnte, den ersten und den dritten Longitudinalton, und zwar diesen letzteren, sofern nur die Gassäule ungefähr resonierte, wenn man die Röhre im ersten Drittel der einen Hälfte, von der Einklemmung an gerechnet, anrieb.

Die Abstimmungsprobe zeigte, daß der 1. Longitudinalton bei Wasserstofffüllung gerade 5 Halbwellen im Rohr ergeben mußte, während der 3. Longitudinalton ungefähr Resonanz mit 12 Halbwellen versprach. Nach der Füllung erzeugte der

3. Longitudinalton tatsächlich sofort 12 Halbwellen von der zu erwartenden mittleren Länge, während der 1. Longitudinalton trotz mehrfachen Bemühens keine Figuren gab. Durch Übung war es möglich, die Figuren gut ablesbar zu erhalten. Die Übereinstimmung war befriedigend

Ich konnte also dazu übergehen, die ersten $\varkappa$-Bestimmungen zu machen. Das offene Luftrohr wurde mit dem Behnschen Rohre gekoppelt, durch Vorversuche auf Resonanz eingestellt und dann durch kurzes Anreiben des Wasserstoffrohres in beiden Röhren Figuren erzeugt.

Die Festlegung der Knotenpunkte geschah unter Verhütung der Parallaxe durch Markieren auf weißem Papier mit einem Bleistift. Die Abstände derselben wurden dann mittels eines mit einem Normalmeter verglichenen Papiermaßstabes gemessen. Die Mittelberechnung geschah im Luftrohr nach der von Kundt bereits benutzten Formel:

$$\frac{n(n+1)(n+2)}{1\cdot 2\cdot 3} = (A_n - A_0)n + (n-2)(A_{n-1} - A_1) + (n-4)(A_{n-3} - A_2) + \ldots$$

$A_0, A_1, A_2, \ldots A_n$ bezeichnen hierin die Knotenpunkte, n die Anzahl der gemessenen Halbwellen. Da im offenen Luftrohr die feuchte Zimmerluft enthalten war, wurden die erhaltenen Mittelwerte der Wellenlängen auf trockene Luft umgerechnet nach der Formel

$$\lambda_{tr} = \lambda_t \cdot \sqrt{\frac{H - {}^3/_8\, e}{H}},$$

worin H den Luftdruck, e die Spannung des Wasserdampfes bedeutet. e wurde bei jedem Versuch mit einem Hygrometer ermittelt.

Die bei 7 Versuchen erhaltenen Daten sind folgende:

Nr.	Temperatur	Barometerstand mm	$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1$ mm	$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_{2\,tr}$ mm	$\varkappa''$ [1]
1	16,1° C.	738,6	66,250	17,4196	1,4130
2	15,2	736.9	66,000	17,341	1,4150
3	16,4	741,0	66,050	17,401	1,4074
4	16,2	741,9	66,1375	17,427	1,4070
5	16,5	741,9	66,025	17,424	1,4027
6	16,6	740,6	66,2125	17,412	1,4126
7	20.0	241,7	66,4625	17 528	1,4046
Mittel:	16,7	740,87		17,422	1,4089

1) Die erhaltenen Werte seien zunächst mit $\varkappa_1''$ bezeichnet, da sie um dem in der Formel (3) enthaltenen $\varkappa_1'$ zu entsprechen, noch einer Korrektion bedürfen, auf die im theoretischen Teil eingegangen sei.

2. Endgültige Bestimmungen.

a) Gasdarstellung und Füllung der Röhren. Untersuchung des Gases.

Bevor ich die Röhren zu den endgültigen Versuchen füllte, wurde die Gasdarstellung möglichst vervollkommnet und bei der Füllung das Gas auf seine Reinheit spektroskopisch untersucht.

Die Entwicklung des Gases fand, um möglichste Reinheit zu erzielen, elektrolytisch statt. Als Elektrolyt diente 30%ige Natronlauge, als Elektroden Reinnickelelektroden, die von der Natronlauge ebensowenig angegriffen werden, wie Platin von Schwefelsäure[1]). Der Apparat, in dem die Zersetzung stattfand, eine Nachbildung eines Buffschen Apparates, ist von Escher konstruiert und beschrieben.[2]) Der zersetzende Strom wurde der 65 Voltbatterie des Institutes entnommen unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes. Die verwendete Stromstärke schwankte zwischen 5 und 8 Ampere.

Der entwickelte Wasserstoff durchstrich zunächst die schon bei den Vorversuchen erwähnten Trockenapparate, dann, um event. mitgeführte Spuren von dem an der anderen Elektrode sich entwickelnden Sauerstoff zu entfernen, eine mit festgestopfter Kupferwolle beschickte 50 cm lange Hartglasröhre, die in einem Gasofen zum Glühen gebracht wurde. Die endgültige Trocknung geschah durch zwei Schwefelsäureflaschen und zwei Türme mit Phosphorpentoxyd.

Die Apparatur bestand vollkommen aus Glas und war absolut dicht. — Die Hähne und erforderlichen Glasschliffe wurden mit dämpfefreiem Schmiermittel[3]) abgedichtet. — Die Füllung der Apparatur geschah durch fünfmaliges Auspumpen mittels einer Ölluftpumpe und mehrtägiges Durchleiten des Gases.

Die zu füllenden Versuchsröhren wurden mit Hilfe von Glasschliffen zwischen Entwicklungsapparatur und Wasserstrahlluftpumpe gefügt und nach der Füllung durch Zu- und Abschmelzen der Ansatzröhrchen dicht und sicher abgetrennt.

---

1) F. Förster und A. Piguet, Ztschr. f. Elektrochemie 10. S. 714ff. 1904.

2) Escher, Inaug. Diss. Marburg 1912. S. 48.

3) Travers, Untersuchung von Gasen, F. Vieweg, Braunschweig 1905. S. 24.

Die Untersuchung des Gases wurde spektroskopisch während der Füllung der Versuchsröhren durchgeführt.

Zu dem Zweck wurde nach einigen Vorversuchen eine Geißlersche Röhre mit Aluminiumelektroden in die Leitung zwischen Versuchsröhre und Manometer geschaltet, die mit einem Funkeninduktor von 3 cm Funkenlänge betrieben werden konnte. Nach genügender Füllung der Röhre wurde die Entwicklung eine Zeitlang unterbrochen, die Geißlersche Röhre für sich mit einer Ölluftpumpe evakuiert und die Entladung des Induktors mit einem Gitterapparat von hohem Auflösungsvermögen untersucht. Nach weiterem fünfmaligem Auspumpen der ganzen Entwicklungsapparatur und mehrtägigem Durchleiten von Wasserstoff erschienen die Wasserstofflinien endlich in genügender Reinheit, so daß die Röhre abgetrennt werden konnte.

b) Versuchsapparatur und Gang eines Versuches.

Auch die Versuchsapparatur erfuhr vor den endgültigen Versuchen einige Vervollkommnungen.

Um die Korrektion auszuschalten, die infolge der bei Wasserstoff und Luft verschiedenen Beeinflussung der Schallgeschwindigkeit durch die Röhrenwände einzuführen wäre — es sei darauf später im theoretischen Teil eingegangen — erhielt die Röhre jetzt einen inneren Durchmesser von 1,5 cm.

Um ferner die Umrechnung der Wellenlänge in feuchter Luft auf die in trockener Luft auszuschalten, mußte die Luftröhre zum Versuch mit trockener Luft gefüllt werden und daher gegen die Außenluft abzudichten sein. Die Röhre wurde zu dem Zweck am einen Ende konisch erweitert und ein weiteres Röhrenstück angesetzt, das sich mit geringem Zwischenraum über die Wasserstoffröhre hinüberschieben ließ. Die Länge dieser weiten Röhre war so bemessen, daß sie, bis an den ersten Knoten der Wasserstoffröhre hinübergeführt und dort durch einen Gummiring abgedichtet, dieser noch frei zu schwingen erlaubte.

Da der axiale Abstand von Luft und Wasserstoffröhre infolge dieser Abdichtung innerhalb kleiner Grenzen verändert und damit die Abstimmung im Luftrohr erzielt werden konnte,

wurde das andere Ende desselben zugeschmolzen. Um die Röhre füllen und dann verschließen zu können, waren an beiden Enden seitlich dünne Röhren mit Hahn und Glasschliff angeblasen (vgl. Fig. 1).

Bezüglich der Reinigung und Trocknung der Röhre wurde ebenso verfahren, wie mit der Wasserstoffröhre.

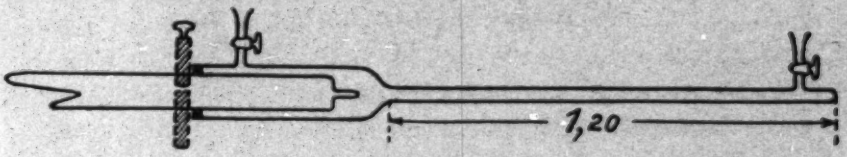


Fig. 1.

Die Luft wurde dem Freien entnommen, durch einen Wattefilter von Staubteilchen befreit, dann durch einen Chlorcalciumturm und zwei Schwefelsäureflaschen von Feuchtigkeit, schließlich durch einen Turm mit Natronkalk von Kohlendioxyd befreit. Dies geschah, weil die zugrunde gelegten $\varkappa$-Werte der Luft in der Regel an kohlensäurefreier Luft gewonnen sind. Von der Verwendung von Phosphorpentoxyd habe ich hier wegen der leichteren Ionisierbarkeit der Luft abgesehen.

Der Gang eines Versuches vollzog sich folgendermaßen: Nachdem das Pulver zu einer feinen Linie auf dem Boden der beiden Röhren verteilt war, wurde die Wasserstoffröhre an ihrem ersten Knotenpunkt, der vorher abgemessen und angemerkt war, mit dem Gummiring versehen und die Luftröhre fest darüber geschoben. Wie weit sie über den Gummiring hinübergreifen mußte, damit im Luftrohr Resonanz bestand, war durch Vorversuche ausprobiert. Darauf wurde die Luftröhre durch dreimaliges Auspumpen und 15 Minuten langes Durchsaugen mittels der Wasserstrahlluftpumpe mit trockener Luft gefüllt. Damit die Wasserstoffröhre beim Evakuieren nicht in die Luftröhre hineingerückt wurde, wurde sie während dessen durch eine neben dem Gummiring befestigte Klemme festgehalten (vgl. Fig. 1).

Nach der Füllung wurden die Hähne der Luftröhre geschlossen, die Röhren von der Luftreinigungsapparatur abgezogen und darauf die Behnsche Röhre in ihrer Klemme befestigt, während die Luftröhre von den Klemmen zweier

Bunsenständer gehalten wurde, und zwar so, daß der Pulverstreifen nicht ganz auf dem Boden der Röhre lag. Es wurden nun zwei vorher verglichene Thermometer, die Zehntelgrade genau abzulesen erlaubten, mit ihren Gefäßen auf der Wasserstoff-, bezw. Luftröhre befestigt und dann, wenn nach mindestens 30 Minuten beide Thermometer gleich standen, wurde die Behnsche Röhre erregt und somit Figuren in beiden Röhren erzeugt.

Zur Ablesung der Figuren wurde die Luftröhre vorsichtig vom Wasserstoffrohr getrennt und beide Röhren etwa 2 cm über der Tischfläche parallel zu einem Stahlbandmaß, dessen Genauigkeit mit einem Normalmeter geprüft war, befestigt. Darauf wurden die Knoten mit einem Spiegelapparat unter Ausschaltung des Parallaxenfehlers abgelesen, und zwar im Wasserstoffrohr der 2., 6. und 10. Knoten, im Luftrohr je nach Ausprägung der Figuren 20 ganze oder halbe Wellen.

Der 6. Knotenpunkt im Behnschen Rohr wurde abgelesen, um die Gleichheit der angeriebenen Rohrhälfte mit der unangeriebenen überwachen zu können.

Die Mittelberechnungen geschahen ebenso wie bei den Vorversuchen.

Aus den gewonnenen Mittelwerten der Halbwellen wurde dann mit Formel (3′) der $\varkappa_1'$-Wert berechnet.

c) $\varkappa'$-Bestimmungen und Mittelwerte der Versuchsreihen.

Gemäß diesen Angaben wurden zunächst zehn Bestimmungen gemacht. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Der Druck im Wasserstoffrohr p_1 bei mittlerer Temperatur ϑ_1 ergibt sich durch Rechnung aus den beim Abschmelzen der Röhren herrschenden Bedingungen. Letztere Daten werden im theoretischen Teil gebraucht.

Die Unterschiede der mittleren Wellenlängen der beiden Rohrhälften blieben innerhalb der Fehlergrenzen, so daß somit eine Abkühlung durch den mit Alkohol befeuchteten Lappen nicht bemerkbar wurde.

Nr.	Temp.	Druck mm Hg	$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_W$ mm	$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_L$ mm	$\varkappa_1$
1	19,4° C	750,1	66,287	17,462	1,4077
2	20,0	750,1	66,275	17,489	1,4028
3	17,4	750,7	66,254	17,416	1,4137
4	18,2	750,7	66,180	17,408	1,4119
5	18,0	746,7	66,196	17,423	1,4100
6	18,4	746,0	66,246	17,456	1,4069
7	18,1	732,8	66,296	17,370	1,4164
8	18,0	731,0	66,321	17,429	1,4144
9	18,8	733,3	66,221	17,459	1,4054
10	18,2	733,5	66,183	17,478	1,4015
Mittel:	18,46	742,07			1,4091
od. $\vartheta_2 = 291,46$ abs. E.		$p_2 = 0,964$ Atm.			
$\vartheta_1 = 291,46$ abs. E.		$p_1 = 0,976$ Atm.			

Bei der zweiten Serie von Versuchen wurde von dem bisher beobachteten Verfahren der einmaligen Anreibung abgegangen, da ich beobachtet hatte, daß bei mehrfacher schnell hintereinander erfolgender Erregung der Röhre sich der 2., 6. und 10. Knotenpunkt besonders scharf ausbildet. Die erhaltenen Werte gibt die folgende Tabelle.

Nr.	Temp.	Druck mm Hg	$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_W$ mm	$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_L$ mm	$\varkappa_1$
1	18,2° C	733,5	66,288	17,451	1,4094
2	18,8	733,8	66,243	17,465	1,4054
3	19,0	733,9	66,312	17,484	1,4036
4	18,4	743,4	66,150	17,449	1,4039
5	18,8	739,6	66,256	17,453	1,4079
6	18,1	743,8	66,163	17,431	1.4974
7	18.4	743,8	66,150	17,435	1,4062
8	18,7	743,4	66,303	17.456	1,4092
9	18.4	743,4	66,166	17,454	1,4038
10	18,9	740,6	66,258	17,464	1,4062
Mittel;	18,37	739,5	66,225		1,4063
od. $\vartheta_2 = 291,37$ abs. E		$p_2 = 0,973$ Atm.			
$\vartheta_1 = 291,37$ abs. E.		$p_1 = 0,964$ Atm.			

Bei der Kontrolle der Röhrenhälften ergab sich nun hier tatsächlich eine geringe Beeinflussung der Wellenlänge im angeriebenen Teil infolge von Abkühlung. Während der Mittelwert der acht gemessenen Wasserstoffhalbwellen: 66,225 mm betrug, bekam ich als Mittelwert der vier in der unangeriebenen Rohrhälfte gemessenen Halbwellen: 66,256 mm. Der erhaltene Mittelwert von $\varkappa'_1$ wurde deshalb durch Multiplikation mit $\left(\frac{66{,}256}{66{,}225}\right)^2$ umgerechnet, so daß also nur noch die Wellenlängen der unbeeinflußten Röhrenhälfte benutzt waren, und somit der aus der Rechnung erhaltene Wert $\varkappa_1' = 1{,}4077$ von der erwähnten Beeinflussung frei ist.

Eine Zusammenstellung der experimentell erhaltenen Daten mit den mittleren und wahrscheinlichen Fehlern ergibt folgendes:

Vers.-Reihe	$\varkappa_1''$	$\varkappa_1'$-Werte	Mittl. Fehler E	Wahrsch. Fehler
a)	1,4089		0,0018	0,0012
b)		1,4091	0,0016	0,0011
c)		1,4077	0,0007	0,0005

Den Mittelwert der Vorversuche, $\varkappa_1''$, mochte ich zur Berechnung des Gesamtmittels nicht unbenutzt lassen. Die Korrektion, die angebracht werden mußte, um den Wert gleich $\varkappa'_1$ setzen zu können, sei im theoretischen Teil entwickelt.

Theoretischer Teil.

1. Korrektion wegen Röhrenwandung und realen Gaszustandes.

In der zur Berechnung von $\varkappa_1'$ verwandten Formel:

$$\varkappa_1' = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 \frac{M_1}{M_2} \varkappa_2 \tag{3'}$$

sind die wahren Wellenlängen in freier Wasserstoff-, bzw. Luftatmosphäre enthalten. Gemessen wurden jedoch die Wellenlängen in Röhren, die etwas kleiner sind. Die Größe dieser Abweichung hat nach mehreren anderen Forschern besonders Kirchhoff durch eine Formel festzulegen versucht, die bis zur heutigen Zeit Gegenstand der Prüfung vieler Arbeiten geworden ist. Obgleich die Resultate der Untersuchungen sehr hin- und herschwanken, so kann doch wohl soviel als sicher angesehen werden, daß die Formel, wenn man ein gewisses

Mindestmaß des Röhrendurchmessers nicht unterschreitet, wie das bei meinen Versuchen der Fall war, als nahezu richtig verwandt werden kann.

Ich benutze die Formel in der von Valentiner[1]) angegebenen Fassung:

$$\lambda = \lambda' \left(1 + \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi\nu}}\right),$$

worin

$$\gamma = 1{,}43 \sqrt{\frac{\eta}{\varrho}}.$$

Es bedeutet darin:

λ = die wahre Wellenlänge,
λ' = die Wellenlänge im Rohr,
r = den Radius der Röhre,
ν = die Schwingungszahl des Tones,
η = den Reibungskoeffizienten,
ϱ = die Gasdichte.

Bei relativen Messungen zwischen zwei Gasen, bei denen das Verhältnis λ_1/λ_2 eingeht, kann man die Korrektion zum zum Fortfallen bringen, wenn man die Röhrendurchmesser so wählt, daß sie für beide Gase gleich wird. Zu dem Zweck müssen in der Gleichung:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\lambda_1'}{\lambda_2'} \frac{\left(1 + \frac{\gamma_1}{2r_1'\sqrt{\pi \cdot \nu}}\right)}{\left(1 + \frac{\gamma_2}{2r_2'\sqrt{\pi \cdot \nu}}\right)}$$

die *beiden Kammergrößen einander gleich sein.*

Es ergibt sich für r_2':

$$r_2' = r_1' \sqrt{\frac{\eta_2 \cdot \varrho_1}{\eta_1 \cdot \varrho_2}}.$$

Einsetzung der Werte

$r_1 = 2{,}0$ cm,
$\eta_1 = 0{,}0_4889$,
$\varrho_1 = 0{,}0_4899$,
$\eta_2 = 0{,}0_3191$,
$\varrho_2 = 0{,}0_21293$

ergibt $2r_2' = 1{,}55$ cm.

Wird also beim Wasserstoffrohr ein innerer Durchmesser von 4 cm, beim Luftrohr ein solcher von 1,55 cm gewählt, so

1) P. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. S. 93. 1904.

ist der Einfluß der Röhren ausgeschaltet. Wie im experimentellen Teil erwähnt, war dies bei der endgültigen Versuchsanordnung geschehen.

Bei den Vorversuchen jedoch war ein Luftrohr von der inneren Weite $2r_2'' = 2{,}5$ cm verwandt worden. Die gemessene Wellenlänge λ_2'' muß also auf die Wellenlänge λ_2', die der Röhre $2r_2' = 1{,}55$ cm entsprechen würde, umgerechnet werden. Das Resultat der etwas umständlichen Rechnung ist

$$\lambda_2' = 0{,}9992\,\lambda_2''.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung erhalten wir nun den $\varkappa_1'$-Wert der Vorversuchsreihe aus der Gleichung:

$$\varkappa_1' = \varkappa_1''\left(\frac{1}{0{,}9992}\right)^2 = 1{,}0016\cdot\varkappa_1''.$$

Es ergibt sich:

$$\varkappa_1' = 1{,}4111.$$

Die endgültigen $\varkappa_1'$-Werte mit ihren mittleren und wahrscheinlichen Fehlern seien nun nochmals zusammengestellt:

Versuchsreihe	$\varkappa'$-Werte	Mittl. Fehler E	Wahrsch. Fehler
a)	1,4111	0,0016	0,0012
b)	1,4091	0,0016	0,0011
c)	1,4077	0,0007	0,0005

Bei der Berechnung des Gesamtmittels aus diesen drei Mittelwerten ist in Betracht zu ziehen, daß diese einen verschieden großen Grad von Genauigkeit besitzen. Dem wird Rechnung getragen bei der Benutzung der Formel[1]):

$$(\varkappa_1')_m = \frac{\frac{\varkappa_a'}{E_a^2} + \frac{\varkappa_b'}{E_b^2} + \frac{\varkappa_c'}{E_c^2}}{\frac{1}{E_a^2} + \frac{1}{E_b^2} + \frac{1}{E_c^2}}.$$

E_a, E_b, E_c, bzw. sind die mittleren Fehler der Mittelwerte $\varkappa_a', \varkappa_b', \varkappa_c'$. Der mittlere Fehler des Gesamtmittels ist gleich

$$E_m = \pm\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{E_a^2} + \frac{1}{E_b^2} + \frac{1}{E_c^2}}}.$$

Der wahrscheinliche Fehler ist gleich $2/3\,E_m$.

1) Vgl. Ableitung von Geh. Rat Richarz in der Dissertation von H. Everts, 1911, S. 35.

Die Berechnung ergibt

$$(\varkappa_1')_m = 1{,}4083 \pm 0{,}0004,$$

worin das Korrektionsglied den wahrscheinlichen Fehler angibt.

Wie bereits oben erwähnt, hat der gewonnene $\varkappa_1'$-Wert noch keine praktische Bedeutung, da in der zur Berechnung desselben verwandten Gleichung:

$$\varkappa_1' = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 \frac{M_1}{M_2}\,\varkappa_2, \tag{3'}$$

die unter der Voraussetzung zweier idealer Gase abgeleitet ist, der reelle $\varkappa$-Wert für Luft eingesetzt ist. Um also zunächst aus $\varkappa_1'$ den Wert $\varkappa_{1id}$ zu bekommen, den $\varkappa$-Wert bei der Annahme des idealen Gaszustandes, müssen wir $\varkappa_1'$ mit dem reziproken Wert des Korrektionsgliedes für den reellen Gaszustand der Luft multiplizieren. Dieses Glied sei mit C_1 bezeichnet. — Um dann weiter aus $\varkappa_{1id}$ den reellen Wert $\varkappa_1$ zu erhalten, muß mit einem weiteren Faktor multipliziert werden, der den reellen Gaszustand von Wasserstoff berücksichtigt. Wenn dieser mit C_2 bezeichnet sei, so erhalten wir $\varkappa_1$ durch die Gleichung:

$$\varkappa_1 = C_1\, C_2 \cdot \varkappa_1'.$$

Um die Größen C_1 und C_2 zu gewinnen, kann man verschiedene Wege einschlagen, die auch zu etwas voneinander abweichenden Werten führen.

Das Glied C_1 habe ich entsprechend einer von F. A. Schulze nach den Messungen von P. P. Koch aufgestellten besonderen Zustandsgleichung für Luft[1]) angenommen, da sich diese dem Verhalten der Luft am genauesten anschließen muß.

Die Korrektion ist von F. A. Schulze an anderer Stelle[2]) bereits angegeben. Sie beträgt:

$$C_1 = 0{,}9989.$$

Für C_2, das Korrektionsglied für den reellen Gaszustand des Wasserstoffs, habe ich das Mittel gewonnen, aus den mittelst der van der Waalsschen und Berthelotschen Gleichung erhaltenen Werten. Die Ableitung mit Hilfe der van der

1) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. 49. S. 569. 1916.

2) F. A. Schulze und H. Rathjen, Ann. d. Phys. 49. S. 462. 1916.

Waalsschen Gleichung liegt bereits vor.[1]) Ich benutzte sie in der Form:

$$\varkappa = \varkappa_{id}\left(1 - \frac{1}{4}\pi\tau + \frac{27}{32}\pi\tau^2\right). \tag{4}$$

Die Klammergröße entspricht also dem Glied C_2.

Eine Ableitung mittels der Berthelotschen Gleichung gestaltet sich etwa folgendermaßen:

Ausgegangen sei von der allgemein gültigen Laplaceschen Gleichung:

$$u = \sqrt{\left(\frac{dp}{d\varepsilon}\right)_{dQ=0}}. \tag{1}$$

Hierin infolge der Beziehung:

$$\varepsilon = \frac{1}{v}; \quad d\varepsilon = -\frac{dv}{v^2},$$

v als Variable eingeführt, ergibt:

$$u = \sqrt{-v^2\left(\frac{dp}{dv}\right)_{dQ=0}}.$$

Eine einfache Umformung gibt hieraus:

$$u = \sqrt{-v^2\varkappa\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \tag{5}$$

oder

$$\varkappa = -\frac{u^2}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{6}$$

Aus der Berthelotschen Gleichung ergibt sich nach einigen Umformungen[2]), wobei φ_0, π_0, ϑ_0 die kritischen Daten bedeuten und

$$\varphi = \frac{v}{\varphi_0}; \quad \pi = \frac{p}{\pi_0}; \quad \tau = \frac{T}{\vartheta_0}$$

zu setzen ist:

$$p \cdot v = RT\left(1 + \frac{9}{128}\pi\tau(1 - 6\tau^2)\right). \tag{7}$$

Durch p dividiert, ergibt:

$$v = \frac{RT}{p} + \frac{9}{128}\frac{\tau \cdot RT}{\pi_0}(1 - 6\tau^2)$$

und

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{RT}{p^2}.$$

---

1) F. A. Schulze und H. Rathjen, Ann. d. Phys. 49. S. 459. 1916.

2) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl. S. 243.

Einsetzen in (6) ergibt:

$$\varkappa = + \frac{u^2 \cdot RT}{(p \cdot v)^2} .$$

Durch Einführung des idealen $\varkappa$-Wertes mit Hilfe der Gleichung:

$$u^2 = RT \cdot \varkappa_{id}$$

bekommt man:

$$\varkappa = \left(\frac{RT}{p \cdot v}\right)^2 \varkappa_{id} .$$

$\left(\frac{RT}{p \cdot v}\right)^2$ aus Gleichung (7) dargestellt:

$$\left(\frac{RT}{p \cdot v}\right)^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{9}{128} \pi \tau (1 - 6\tau^2)\right)^2} = 1 - 2 \frac{9}{128} \pi \tau (1 - 6\tau^2) .$$

Es folgt also:

(8) $$\varkappa = \varkappa_{id} \left(1 - \frac{9}{64} \pi \tau (1 - 6\tau^2)\right) .$$ [1])

Auch hier stellt die Klammergröße das Glied C_2 dar.

Es wurden zur Berechnung eingesetzt:

$(\pi_0)_1 = 15$ Atm.
$(\vartheta_0)_1 = 32°$ abs. Einh. } nach Landolt-Börnstein
$p_1 = 0{,}967$ Atm.
$\vartheta_1 = 290{,}8°$ abs. Einh.

p_1 ist der mittlere Druck im Wasserstoffrohr bei der mittleren Temperatur ϑ_1 über sämtliche Versuche hin. Es ergab sich:

aus (4):	aus (8):
0,9989	0,9991

Also Mittel:

$$C_2 = 0{,}9990 .$$

Wir bekommen schließlich als reellen $\varkappa_1$-Wert:

$$\varkappa_1 = C_1 \cdot C_2 \varkappa_1' = 0{,}9989 \cdot 0{,}9990 \cdot \varkappa_1'$$

$$\underline{\varkappa_1 = 1{,}4053 .}$$

2. Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents.

Den Ausgangspunkt der Entwicklungen einer streng gültigen Formel zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents bildet meistens folgende Gleichung der Thermodynamik:

1) Diese Gleichung ist ohne nähere Herleitung angegeben von Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl. S. 244.

$$(9) \qquad J = -\frac{T}{c_p}\,\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\,\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}\,.$$

Die Differentialquotienten sind nun mit Hilfe der das reelle Gasverhalten berücksichtigenden Zustandsgleichungen auszudrücken. Die van der Waalssche Gleichung ist bereits öfter angewandt.[1,2] Mit Einführung der kritischen Daten liefert sie die Formel:[2]

$$(10) \qquad J = \frac{R}{c_p}\,\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\left[1+\frac{27}{32}\,\pi\tau^3\left(1+\frac{1}{8}\,\pi\tau\right)\right]\cdot -$$

Eine Darstellung mit der Berthelotschen Gleichung möchte ich kurz angeben.

Ausgangspunkt bildet wieder Gleichung (9). Der Differentialquotient $\partial v/\partial p$ war bereits gefunden bei der Ableitung des Korrektionsgliedes für π:

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{RT}{p^2}\,.$$

Um $\partial v/\partial T$ zu finden, gehen wir aus von Gleichung (7) und erhalten:

$$pv = RT + \frac{9}{128}\,\pi R\vartheta_0 - \frac{9\cdot 6}{128}\,\frac{\pi R\vartheta_0^3}{T^2},$$

$$p\,\frac{\partial v}{\partial T} = R + \frac{9\cdot 6}{128}\cdot 2\,\frac{\pi R\vartheta_0^3}{T^3} = R\left(1+\frac{27}{32}\,\pi\tau^3\right),$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2 = \frac{R^2}{p^2}\left(1+\frac{27}{32}\,\pi\tau^3\right)^2.$$

Einführung der beiden Größen in (9) ergibt:

$$J = \frac{1}{c_p}\,\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\,R\left(1+\frac{27}{32}\,\pi\tau^3\right)^2$$

oder

$$(11) \qquad J = \frac{R}{c_p}\,\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\left(1+\frac{27}{16}\,\pi\tau^3\right)\cdot -$$

Eine für die Rechnung noch bequemere Formel erhalten wir durch Umformung der Gleichung:

$$(9) \qquad J = -\frac{T}{c_p}\,\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\,\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

1) W. Escher, Marb. Sitz.-Ber. Nr. 6. 18. Nov. 1912. S. 145.

2) F. A. Schulze und H. Rathjen, Ann. d. Phys. 49. S. 467. 1916.

in:

$$J = \frac{T}{c_p} \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

und Einführung der reellen Spannungs- bzw. Volumenausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha_v = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

bzw.

$$\alpha_p = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Es ergibt sich:

$$J = \frac{T}{c_p} \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \alpha_p \cdot p_0 \cdot \alpha_v \cdot v_0. \quad (12)$$ [1])

Da die hierin enthaltenen Konstanten durch neuere Bestimmungen hinreichend bekannt sind, so eignet sich die Gleichung ebenfalls zur Berechnung von J.

Ich habe aus den mit den drei Gleichungen (10), (11) und (12) erhaltenen Werten das Mittel genommen.

Von großer Bedeutung ist nun, welcher Wert für c_p eingesetzt wird. Es sind im ganzen fünf Bestimmungen von c_p für Wasserstoff vorhanden, nämlich folgende:

Regnault	3,409
Wiedemann	3,410
Lussana	3,4025
Escher	3,4219
Scheel und Henze	3,403

Wie bereits Escher auseinandersetzt [2]), sind die ersten drei Werte auf Grund weniger, voneinander ziemlich weit abweichender Messungen erhalten mit Benutzung von unreinem Gase. Ich habe deshalb nur die beiden neueren Werte benutzt und die Rechnung einmal mit dem im Institut erhaltenen Escherschen Wert, dann mit dem Mittelwert der beiden letzten Bestimmungen, 1,4125, durchgeführt. — Für die anderen Konstanten wurden folgende Werte eingesetzt:

---

1) Vgl. H. W. Moody, Phys. Zeitschr. 13. S. 383. 1912 und M. C. Shields, Phys. Rev. 10. S. 525. 1917.

2) W. Escher, Inaug.-Diss. Marburg 1912. S. 68.

In (10) und (11):

$$\varkappa = 1{,}4053$$

$$R = \frac{1013420 \cdot 2{,}008}{0{,}0_4950 \cdot 273{,}09 \cdot 0{,}0_489876 \cdot 28{,}946} \text{ Erg.}$$

$$\pi_0 = 15 \text{ Atm.}$$

$$\vartheta_0 = 32^0 \text{ abs. Einh.}$$

$$p = 0{,}967 \text{ Atm.}$$

$$T = 290{,}9^0 \text{ abs. Einh.}$$

In (12):

$$p_0 = 13{,}595 \cdot 980{,}616 \cdot 76 \text{ Dyn/qcm}$$

$$T_0 = 273{,}09^0 \text{ abs. Einh.}$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_p &= 0{,}0036606 \\ \alpha_0 &= 0{,}00366256 \end{aligned}\right\} \text{ nach Chappuis}$$

$$\varepsilon_0 = 0{,}0_489876 \text{ (Regnault, Jolly, Morley)}$$

Daraus:

$$v_0 = 11126{,}5 \text{ ccm.}$$

Die Berechnung ergab:

aus (10):	aus (11):	aus (12):
$4{,}180 \cdot 10^7$	$4{,}178 \cdot 10^7$	$4{,}182 \cdot 10^7$ Erg mit c_p (Escher)
$4{,}191 \cdot 10^7$	$4{,}189 \cdot 10^7$	$4{,}1936 \cdot 10^7$ Erg mit c_p (Mittel).

Die Mittel der aus den drei Formeln erhaltenen Werte sind:

$4{,}180 \cdot 10^7$ Erg bzw. 426,3 mkg mit c_p (Escher)

$4{,}191 \cdot 10^7$ Erg bzw. 427,4 mkg mit c_p (Mittel).

Die neueste direkte Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents, ausgeführt in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ergab den Wert:

$4{,}184 \cdot 10^7$ Erg bzw. 426,6 mkg,

der zwischen den errechneten Werten gelegen ist.

Gründe für das Scheitern der 2-Knotenversuche und experimentelle Bestätigung.

Es mußte unbedingt auffallen, daß es nach dem Übergang zu Versuchen mit 3 Knoten mit einem kleinen Teil der früher bei den 2-Knotenversuchen vergeblich aufgewendeten Mühe gelungen war, meßbare Staubfiguren zu erhalten, so daß damals besondere Gründe vorgelegen haben mußten, die ein Gelingen unmöglich machten. Ich suchte nach diesen Ursachen und glaube sie mit folgender Überlegung gefunden zu haben.

Wenn wir einen Zug stehender Gaswellen haben, wie in der Behnschen Röhre, so sind die Schwingungszustände der Teilchen durch folgende Fig. 2 charakterisiert, wenn zur Vereinfachung 3 ganze Wellen angenommen seien, anstatt wie in unserem Falle 6. Die obere Schar der Pfeile gilt ständig für

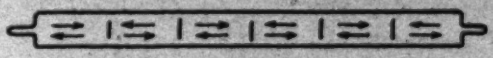


Fig. 2.

die erste Hälfte einer Schwingungsdauer, die untere Schar für die zweite. Es bilden sich also 6 Staubfiguren, die alle voll ausgeprägt sein werden, denn auch die beiden Endhalbwellen werden an den Endflächen der Glasröhre durch Knoten begrenzt sein, solange die Glasröhre selbst nicht schwingt.

Wird jedoch die Glasröhre, wie in unserem Falle, mit dem dritten Longitudinalton erregt, so befinden sich die Glasteilchen in Schwingungszuständen, die durch folgende Fig. 3

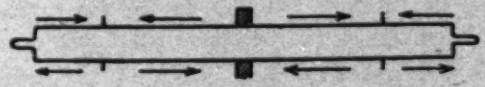


Fig. 3.

charakterisiert sind. Die Glasteilchen der Endflächen werden also in gleichen Zeitmomenten entweder nach der Mitte zu oder nach außen schwingen.

Befindet sich jetzt die oben besprochene ganze Anzahl von Gaswellen im Rohre, so wird sich an den Enden kein Gasknoten befinden, wenn die beiden Schwingungen nebeneinander existieren sollen. Mithin werden die äußersten Halbwellen nicht voll ausgeprägt sein. Es wird vielmehr soviel von denselben fehlen, daß die Gasteilchen an den Endflächen etwa dieselbe Ausschlagweite haben, wie die Endflächen des Rohres selbst. Weiter muß natürlich die Schwingungsrichtung dieser Halbwellen in jedem Zeitmoment mit denen der Endflächen übereinstimmen. Es müssen also während der ersten Hälfte der Schwingungsdauer Glas- und Gasteilchen etwa nach der Mitte zu, während der zweiten Hälfte nach außen hin schwingen. — In den eben besprochenen Fällen trifft dies zu,

wie folgende Fig. 4, in der beide Schwingungen eingezeichnet sind, zeigt. Die äußeren Pfeile sollen die Schwingungszustände der Glasröhre, die inneren die des Gases angeben.

Fig. 4.

An Stelle der 3 ganzen Wellen in der Gassäule kann, wie leicht ersichtlich, jede beliebige ganze Anzahl von Wellen vorhanden sein, ohne daß eine Änderung einträte.

Wo nun also, wie bei meinen Versuchen, die Glasröhre erst durch ihre Schwingungen die Gaswellen erzeugen soll, wird unter den eben entwickelten Bedingungen, und nur unter diesen, Resonanz sein und Erregung stattfinden. Bei meinen letzten Versuchen, die zum Ziele geführt hatten, waren diese Bedingungen denn auch erfüllt.

Andererseits ist nun sofort ersichtlich, weshalb bei den 2-Knotenversuchen keine Erregung stattfinden konnte, wenn, wie in den eben besprochenen Fällen, eine *ganze* Anzahl von Wellen sich ergeben mußte (nämlich 8 Halbwellen). Bei zweifacher Einklemmung sind nämlich die Schwingungszustände des Glases durch folgende Fig. 5 gegeben. Die Endflächen

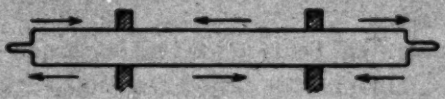


Fig. 5.

schwingen also in gleichen Zeitmomenten entweder nach links oder nach rechts, während die Gasteilchen der Endhalbwellen in den gleichen Zeitmomenten nach der Mitte zu oder nach nach außen schwingen wollen. Folgende Fig. 6 verdeutlicht

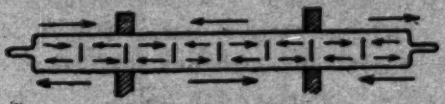


Fig. 6.

die Verhältnisse. Nimmt man also links Übereinstimmung der Schwingungsrichtungen an, so sind sie rechts einander entgegengesetzt. Es besteht also gar keine Resonanz, und mithin

ist auch eine Erregung der Gaswellen unter diesen Umständen ausgeschlossen.

Wie sofort ersichtlich, ist jedoch Resonanz vorhanden, wenn sich im Gase eine ungerade Anzahl von Halbwellen ausbildet, z. B. 7. In diesem Falle stimmen die Schwingungsrichtungen an beiden Seiten überein, und es muß auch Erregung möglich sein.

In der Tat stimmen auch Beobachtungen, die ich früher gemacht hatte, mit den Ergebnissen dieser Betrachtung überein.

So hatten sich bei den 2-Knotenversuchen mit Luftfüllung 31 Halbwellen ergeben. — Beim ersten Versuch mit Wasserstoffüllung, als noch Reste von Luft im Rohr zurückgeblieben waren, stellten sich 9 Halbwellen ein. — Als ich mit Temperaturabstimmung zum Ziele zu kommen versuchte, stellten sich bei 50° C. Rippungen durch die ganze Röhre hinein. Ich näherte mich eben der Abstimmung mit 7 Halbwellen, wie eine kurze Rechnung zeigen würde. — Daß andererseits beim Beginn der 3-Knotenversuche der erste Longitudinalton mit 5 Halbwellen im Gase keine Figuren geben wollte, ist ebenfalls durch obige Betrachtungen erklärt, denn die für 3 Knoten angestellten Erwägungen gelten für alle Versuche mit $(2n - 1)$ Knoten, ebenso wie die Betrachtungen über die zweifache Einklemmung für alle Versuche mit $2n$ Knoten (n = ganze Zahl).

Auch Behn und Geiger waren in ihrer Bestimmung von $\varkappa$ in Helium[1]) auf eine ähnliche Erscheinung gestoßen, für die sie keine Erklärung gaben. Sie geben an, daß sich im „Stabrohr" 4 Halbwellen von Helium befanden, und daß es mittels Belastung wohl gelungen wäre, den Ton soweit herunterzudrücken, daß 2 Halbwellen erschienen, daß aber 3 Halbwellen sich nie hätten einstellen wollen. Durch obige Betrachtungen ist auch diese Erscheinung erklärt.

Es lag nun der Versuch nahe, mit Benutzung der gewonnenen Erkenntnis nachträglich doch noch mit zweifacher Einklemmung Staubfiguren zu erzielen.

Da infolge des Verhältnisses der Schallgeschwindigkeiten in Glas und Wasserstoff bei Zimmertemperatur gerade etwa

1) U. Behn u. H. Geiger, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. 1907. Heft 22. S. 657.

8 Halbwellen in die Röhre passen, wenn sie mit zweifacher Einklemmung erregt wird, so mußte diese Zahl auf irgendeine Weise auf 7 herabgedrückt werden, um eine ungerade Anzahl von Halbwellen zu bekommen. Da Temperaturabstimmung oder Belastung nicht in Frage kam, so war dies nur zu erzielen durch Verlängerung der Glasröhre ohne Verlängerung des Innenraumes. Zu dem Zweck mußte an die Röhre außen ein entsprechendes Röhrenstück angesetzt werden, das den Ton soweit herabdrückte, daß gerade 7 Halbwellen von Wasserstoff in die Röhre paßten.

Die Länge des anzusetzenden Röhrenstückes berechnete ich vorher auf folgende Weise: Aus der Innenlänge der Glasröhre erhielt ich durch Division mit 7 die erforderliche Wasserstoffhalbwelle, durch weitere Division mit 3,79 die zugehörige Lufthalbwelle. Sie sei a. Dann gab mir ein Versuch mit der gekoppelten offenen Luftröhre die Lufthalbwelle b bei augenblicklicher Röhrenlänge c. Aus den gewonnenen Daten mußte sich die erforderliche Gesamtröhrenlänge x ergeben mit Hilfe der Proportion: $\frac{x}{c} = \frac{a}{b}$.

Die benutzte Röhre erforderte Verlängerungen von 60 mm. Die Ansatzröhrchen mußten zur Füllung, die erst nach vollkommener Herstellung der Röhre geschehen konnte, bis über den Rand der weiten Röhrenstücke hinausragen. Die Röhre ergab nach der Füllung bei zweifacher Einklemmung sofort 7 deutlich ausgeprägte Halbwellen, indem wohl durch Zufall obige Berechnung genauer stimmte als zu erwarten gewesen war.

Durch diesen Erfolg sind wohl obige Angaben über die Resonanz bei den verschiedenen Knotenzahlen als bewiesen anzusehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Arbeit waren folgende:

1. Es wurde festgestellt, daß bei der Verwendung der Behnschen Röhre mit einer Knotenzahl, die höher ist als 1, die von Behn und Geiger angegebene Belastungsabstimmung im allgemeinen versagt. Man ist auf die Temperaturabstimmung angewiesen oder auf die Längenabstimmung der Glasröhre ohne Veränderung des Innenraumes.

2. Bei Verwendung der Behnschen Röhre mit 1 oder 3 Knoten besteht Resonanz, wenn eine gerade Anzahl von Halbwellen in die Röhre paßt, bei Anwendung von 2 Knoten, wenn eine ungerade Anzahl von Halbwellen sich mit der inneren Röhrenlänge deckt.

3. Das Verhältnis $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ von Wasserstoff bei Zimmertemperatur wurde experimentell bestimmt.

Es ergab sich unter Berücksichtigung des reellen Gasverhaltens der Wert:

$$\varkappa = 1{,}4053.$$

4. Mit Hilfe des gewonnenen $\varkappa$-Wertes wurde das mechanische Wärmeäquivalent berechnet. Bei Einsatz des Escherschen c_p-Wertes: $c_p = 3{,}4219$, ergab sich:

$$J = 4{,}180 \cdot 10^7 \text{ Erg. bzw. } 426{,}3 \text{ mkg}.$$

Bei Einsatz des Mittelwertes der beiden letzten c_p-Bestimmungen (Escher: 3,4219 und Scheel-Heuse: 3,403): $c_p = 3{,}4125$ ergab sich:

$$J = 4{,}191 \cdot 10^7 \text{ Erg bzw. } 427{,}4 \text{ mkg}.$$

Die beiden Werte sind in befriedigender Übereinstimmung mit der neuesten direkten Bestimmung:

$$J = 4{,}184 \cdot 10^7 \text{ Erg. bzw. } 426{,}6 \text{ mkg}.$$

Anhang.

Als vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen war, erschien in den Beiblättern der Annalen eine Angabe über zwei Neubestimmungen der Schallgeschwindigkeit in freier Atmosphäre.[1]) Es wurden für ruhende trockene Luft erhalten von:

E. v. Angerer u. R. Ladenburg: $u_{15} = 339{,}8\,\text{m/sec}$
und von E. Esclangon: $u_{15} = 339{,}9\,\text{m/sec}$ } bei 15° C.

Wird aus diesen Werten $\varkappa$ errechnet mit Hilfe der Formel:

$$\varkappa_{15} = \frac{273{,}09 \cdot 0{,}001293}{288{,}09 \cdot 1013420} \cdot 1{,}0011 \cdot (u_{15})^2,$$

1) Beibl. d. Ann 43. S. 718. 1919: E. Esclangon, Compt. rend. 168. S. 165. 1919; und: Bericht des Versuchskommandos der Art. Prüf. Komm. in Flandern über die Ausbreitung des Schalls in der freien Atmosphäre von E. v. Angerer und R. Ladenburg, Berlin, Reichsdruckerei 1918.

worin 1,0011 wieder das Korrekturglied für reelles Gasverhalten nach F. A. Schulze darstellt, so erhält man die beiden Werte:

$$\varkappa = 1{,}3980$$

und

$$\varkappa = 1{,}3988,$$

die durch ihre Kleinheit gegenüber allen direkten Bestimmungen auffallen.

Verwendet man diese beiden Werte mit den letzten 11 direkten Bestimmungen zur Mittelberechnung, so ergibt sich für $A = 15°$ C.:

$$\varkappa_2 = 1{,}4019.$$

Der reelle $\varkappa$-Wert von Wasserstoff berechnet sich dann zu:

$$\varkappa_1 = 1{,}4046.$$

Für das mechanische Wärmeäquivalent ergaben sich bei Benutzung dieses $\varkappa$-Wertes die Resultate:

$4{,}185 \cdot 10^7$ Erg bzw. 426,8 mkg mit c_p (Escher)

$4{,}196 \cdot 10^7$ Erg „ 427,9 mkg mit c_p { (Mittel Escher-Scheel-H.)

(Eingegangen 28. Februar 1921.)

2. *Die Bogen- und Funkenspektra der Alkalien, Erdalkalien und Erden;* *von R. Seeliger und D. Thaer.*

(Hierzu Tafel I.)

1. *Einleitung und Literaturübersicht.* In der älteren spektroskopischen Literatur spielt die Einteilung der Linienspektra in die zwei großen Klassen der Bogen- und der Funkenspektra eine Rolle, eine Einteilung, die bekanntlich eine summarische Umschreibung der Intensitätsverhältnisse wiedergibt, welche jene Spektra in der Emission des Bogens und des Funkens zeigen. Erst vor vergleichsweise kurzer Zeit ist man dazu fortgeschritten, nach den tieferen Gründen für diese auffallenden Unterschiede in den Anregungsbedingungen der beiden Arten von Spektren zu fragen und hat erkannt, daß der verschiedene Ladungszustand der Träger bzw. die damit zusammenhängenden Anregungspotentiale desselben dafür verantwortlich zu machen sind; hier ist es in erster Linie das Verdienst von Stark, in systematischer Arbeit die Verhältnisse geklärt und eine physikalisch wohlbegründete scharfe Unterscheidung der Bogen- und Funkenspektra gegeben zu haben. Nach Stark[1]) sind die Träger der Funkenlinien eines Elementes allgemein höherwertig als die der Bogenlinien, woraus sich unmittelbar die Verschiedenheit der Anregungsbedingungen ergibt. Auch Lenard[2]) hatte bereits auf die Bedeutung gerade der Anregungsbedingungen hingewiesen und seine von diesem Gesichtspunkt aus angestellten Untersuchungen über die Intensitätsverteilung in der Emission der Bogen und Flammen zu Schlüssen über den Ladungszustand der Träger von Linien-systemen benutzt; im einzelnen ist er dabei allerdings zu Er-

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 14. S. 139. 1917.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. S. 197. 1905; vgl. auch J. Kramsztyck, Ann. d. Phys. 48. S. 875. 1915 und insbesondere A. Hörnle, Diss. Heidelbg. 1920 (dort weitere Literaturangaben zu Lenards Methode).

gebnissen gekommen, die von denen Starks und denen der Quantentheorie in wesentlichen Punkten abweichen. Neuerdings hat nun die Einteilung der Spektren in die beiden genannten Klassen noch von andrer Seite her Interesse gewonnen, nämlich durch die quantentheoretische Betrachtung der Verhältnisse, die Sommerfeld und Kossel[1]) zu einer sehr allgemeinen und weittragenden Gesetzmäßigkeit in Gestalt des sogenannten Verschiebungssatzes geführt hat. Im Gegensatz zu Stark und Lenard geht Sommerfeld aus von rein theoretischen Erwägungen und schreibt den Bogenspektren als Träger das neutrale Atom, den Funkenspektren das einfach positiv geladene Atomion zu. Es stimmt diese Annahme also zwar qualitativ, d. h. bezüglich der aufeinanderfolgenden Ionisierungsstufen überein mit den Schlußfolgerungen von Stark; im einzelnen aber weicht sie in wesentlichen Punkten von diesen ab und zwar nicht nur bezüglich des absoluten Betrages der Trägerladung — die bekanntlich gerade für die Quantentheorie von prinzipieller Bedeutung ist —, sondern in einigen Fällen sogar bezüglich der Einordnung gewisser Linien in die beiden Spektralklassen. So sind z. B. nach dem Verschiebungssatz die Triplettserien der alkalischen Erden als Bogenspektra, die Dublettserien als Funkenspektra aufzufassen, während Stark zu dem Ergebnis gekommen ist, daß die letzteren einen Träger von niedrigerer Ladungsstufe als die ersteren haben.[2]) Soweit es sich um die hier interessierenden Spektren der Alkalien, Erdalkalien und Erden handelt, sind die bisher geäußerten Ansichten über die Trägerladungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt; Träger ist stets das Atom, dessen Ladungszustand durch 0 (neutral), + (einwertig positiv) und + + (zweiwertig positiv) bezeichnet ist.

Eine Prüfung des Verschiebungssatzes kann nun im wesentlichen von zwei Seiten her erfolgen, nämlich auf einem theoretisch(-quantitativen) und einem experimentell(-qualitativen) Weg. Der erstere wurde zum Teil bereits benutzt von

1) A. Sommerfeld u. W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 240. 1919; Atombau und Spektrallinien (1. Aufl.). S. 297.

2) Die Ergebnisse Lenards stimmen hier überein mit dem Verschiebungssatz. Vgl. A. Hörnle a. a. O. S. 51.

Tabelle I.

		Sommerfeld	Stark	Lenard
Alkalien	Dubletts H.S. 1. N.S. 2. N.S. 3. N.S.	0	+	
	Grundspektra	+	++ u. höherwertig	
Erdalkalien	Tripletts H.S. 1. N.S. 2. N.S.	0	++	H.S. 0 1. N.S. 2. N.S. 3. N.S. + und höherwertig
	Dubletts H.S. 1. N.S. 2. N.S.	+	+	
	Einzellinien: Serien	0		
	Einzellinien: serienlose			
Aluminium	Dubletts	0	+	
	Einzellinien (Tripletts?)	+	++ und höherwertig	

Sommerfeld und Kossel selbst und führt über die Aufstellung von Serienformeln und deren Vergleich mit den spektroskopischen Messungen, er wurde dann kürzlich ausgebaut von Fues[1]) und hat die Richtigkeit des Satzes in dem angedeuteten Sinn und Umfang aufgezeigt. Der zweite Weg wurde bisher systematisch noch nicht benutzt; abgesehen von einigen von Sommerfeld und Kossel angezogenen (das in der Literatur zur Verfügung stehende Material aber nicht erschöpfenden) Beispielen ist uns hier kein Versuch eines Beweises bekannt, obwohl uns ein solcher gerade auf diesem Weg am überzeugendsten erscheint, da er ohne jede theoretische Voraussetzung lediglich aus den Tatsachen heraus zu erbringen wäre.

Vom Standpunkt der Anregungsbedingungen wäre es nach den Darlegungen von Stark das Befriedigendste, homogene Kathodenstrahlen von bekannter Geschwindigkeit zur Anregung zu benutzen und festzustellen, für welche Linien etwa das Anregungspotential unterhalb bzw. oberhalb dem Ionisierungspotential liegt; eine Beobachtung in dieser Richtung ist z. B. gegeben in der unten noch zu erwähnenden Arbeit des einen von uns mit L. Janicki oder in einer Arbeit von Rau über die Heliumlinien. Einen Schritt weiter gehen bereits die Untersuchungen über die relativen Intensitäten einzelner Linien in

1) E. Fues, Ann. d. Phys. 63. S. 1. 1920.

der positiven Säule und im negativen Glimmlicht, wie sie bereits Stark, dann Gehlhoff u. a. mitgeteilt haben. Die Deutung der Ergebnisse erfordert hier aber wegen der größeren Anzahl der eingehenden Variablen große Vorsicht.[1]) Eine dritte Methode von ausgedehnter und bei vorsichtiger Handhabung auch einwandfreier Anwendungsmöglichkeit ist endlich gegeben durch die Benutzung von Analogieschlüssen. Sie wurde in weitem Umfang herangezogen in den Untersuchungen von Stark, umfaßt auch die Versuche von Lenard und besteht in folgendem. Wenn sich für eine Reihe von Elementen verschiedene Gruppen von Linien unter denselben Anregungsbedingungen analog verhalten, so wird man schließen können, daß die Träger dieser Gruppen für die verschiedenen Elemente analoge Eigenschaften haben. Hat man es z. B. bei einem Element mit zwei Gruppen von Linien zu tun, von denen unter bekannten, wohldefinierten Bedingungen die der einen in der positiven Säule, die der anderen im negativen Glimmlicht mit überwiegender Intensität erscheinen, und weiß man etwa aus anderweitigen Beobachtungen, daß der Träger der ersteren Gruppe niederwertiger ist als der der zweiten Gruppe, so wird man bei Feststellung eines analogen Verhaltens zweier Gruppen von Linien eines anderen Elementes bezüglich der Intensitäten in positiver Säule und negativem Glimmlicht schließen können, daß auch für dieses Element die Träger der beiden Gruppen zwei verschiedenen, in derselben Reihenfolge liegenden Ionisationsstufen angehören. Ähnliche Schlüsse wie bei diesem Beispiel lassen sich natürlich auch in anderen Fällen, z. B. bezüglich der Kanalstrahlenemission, des Dopplereffektes, usw. ziehen und spielen in den Untersuchungen von Stark eine große Rolle. Zu untersuchen, inwieweit sie geeignet sind zu eindeutigen Aussagen über den absoluten Ladungszustand der Träger, gehört nicht hierher; es sei nur darauf hingewiesen, daß die eingangs genannten Verschiedenheiten zwischen den diesbezüglichen Ergebnissen der einzelnen Forscher hier jedenfalls zur Vorsicht mahnen und es geraten erscheinen lassen, auf die absolute Ladungsbestimmung auf diesem Weg nicht zuviel Wert zu legen, sondern das Haupt-

1) Vgl. etwa die Diskussion in der Zeitschr. f. Phys. 4. S. 424. 1921.

gewicht auf die Feststellung *analoger Trägerfolgen* zu legen. In diesem Sinne, also unter Beschränkung auf die Feststellung, welche Liniengruppen bei den einzelnen Elementen Trägern zugehören, deren Ladungszustände in derselben Richtung voneinander verschieden sind, scheint uns aber die „Methode der analogen Anregungsverhältnisse" in den meisten Fällen einwandfrei zu sein und soll in folgendem auf den Verschiebungssatz angewendet werden. Der wesentliche Inhalt desselben kann auf diesem Weg, wie dies ja schon sein Name sagt, einer experimentellen Prüfung unterzogen werden.

Von dem eben entwickelten Standpunkt aus gewinnen nun einige bereits vorhandene Beobachtungen, auf die Sommerfeld und Kossel nicht eingegangen sind, an Interesse. So hat Gehlhoff[1]) die Spektren der Alkalien in der Glimmentladung untersucht und gefunden, daß die Goldsteinschen Grundspektren — die nichts weiter sind als Funkenspektren — von schnelleren Elektronen angeregt werden als die Dublettlinien; daß er nur bei K, Rb und Cs die Grundspektren fand, nicht aber bei Na und Li, ist, soweit nicht die Lage derselben im Ultraviolett dafür eine Erklärung gibt, im Hinblick auf einen im folgenden mitgeteilten Befund merkwürdig. Bemerkenswert ist ferner, daß er einen Unterschied in den Anregungsbedingungen der Dublett-Hauptserie und Nebenserie (ebenso wie schon Lenard) feststellen konnte, da dies unter Umständen mehr als zwei Ionisationsstufen der Träger zur Deutung erfordern und also dem Verschiebungssatz verhängnisvoll sein könnte; wir werden darauf, ebenso wie auf die ebenfalls dem Verschiebungssatz zunächst widersprechenden Ergebnisse über die Anregungsbedingungen der Quecksilberlinie, die sich bei optischen Untersuchungen im Kathodendunkelraum und Glimmraum gezeigt haben, unten noch zurückkommen. Hierher gehören auch die Beobachtungen von L. Janicki und dem einen von uns[2]), die uns bereits eine weitgehende Bestätigung des Verschiebungssatzes für die Dublett- und Triplettserien der Erdalkalien zu enthalten scheinen.

1) G. Gehlhoff u. K. Rottgardt, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 492. 1910; G. Gehlhoff, ebenda 12. S. 963, 975. 1910; vgl. auch J. Stark, a. a. O. S. 237.

2) L. Janicki u. R. Seeliger, Ann. d. Phys. 44. S. 1151. 1914.

2. *Die Untersuchungsmethode.* In der vorliegenden Arbeit haben wir nun versucht, die in der eben genannten Untersuchung benutzte, durch große Bequemlichkeit ausgezeichnete Methode auszubauen und soweit zu verfeinern, daß sie zu eindeutigen Schlüssen geeignet ist. Über die Vorteile dieser Methode und die Schwierigkeiten, die allgemein der Untersuchung von Glimmentladungen in Metalldämpfen experimentell sich entgegenstellen, wurde dort bereits berichtet, so daß wir uns hier auf die Mitteilung der Verbesserungen der Methode beschränken wollen. Das Entladungsgefäß war dem früher benutzten bis auf unwesentliche Einzelheiten nachgebildet, enthielt also eine kalte Anode aus dickem Eisendraht und die schmelzflüssige Kathode aus dem zu untersuchenden Metall in Form eines wenige Millimeter im Durchmesser haltenden Tropfens an der Mündung eines Quarzröhrchens. Ebenso wollen wir der Kürze halber auf die experimentellen Einzelheiten nicht eingehen und auch die vielerlei mühsamen Vorversuche unerwähnt lassen, die notwendig waren, um jeweils die günstigsten Entladungsbedingungen, die Befestigung der Kathode im Quarzröhrchen u. dgl. auszuprobieren. Als Füllung diente uns zur Einleitung der Entladung Wasserstoff (aus H_2-Flamme durch Palladiumröhrchen diffundiert), als Stromquelle eine Hochspannungsmaschine, als Optik ein Quarz-Flußspat-Achromat und ein Einprismen-Quarzspektrograph. Untersucht wurden die in der folgenden Tab. II zusammengestellten Elemente der drei ersten Vertikalreihen des periodischen Systems.

Tabelle II.

Li	—		—
Na	Mg		Al
K	Ca		—
		Zn	
—	—		—
—	—		
		Hg	

Von den fehlenden konnten wir uns Rb, Cs, Sr, Be, B, Sc, Y nicht verschaffen, Ba aus technischen Gründen nicht untersuchen; wir glauben aber, in den untersuchten Elementen ein zur Beurteilung der uns hier interessierenden Fragen voll-

kommen ausreichendes Material verarbeitet zu haben (vgl. dazu auch Tab. III).

Im Unterschied zu früher wurde nun die Entladung in der Umgebung der Kathode scharf auf den senkrecht zur Kathodenoberfläche stehenden Spalt abgebildet und im Spektrogramm jede Linie der Länge nach, d. h. also durch die verschiedenen Teile der Entladung hindurch, ausphotometriert. Während nämlich früher, wie die damals mitgeteilten Tabellen zeigen, zwar in den meisten Fällen die Funkenlinien dadurch kenntlich waren, daß sie nur oder doch in überwiegender Intensität von dem als Glimmlicht bezeichneten Teil emittiert wurden, war umgekehrt — aus unschwer erkennbaren Gründen und ebenso wie bei dem üblichen Vergleich zwischen Bogen und Funken — ein einseitiges Hervortreten der Bogenlinien in dem als positiver Säule bezeichneten Teil nur in wenigen ausgeprägten Fällen bemerkbar; zudem stützten wir uns damals auf eine aus der Schwärzung abgenommene subjektive Schätzung der Intensitäten. Hier nun haben wir auf die Untersuchung der sog. positiven Säule ganz verzichtet und die Untersuchung der Emissionsverteilung in der Umgebung der Kathode durch die genannte Längsphotometrierung verfeinert. Wie der Erfolg zeigte, lassen sich auf diesem Weg Funken- und Bogenlinien vollkommen voneinander trennen, da jeder dieser beiden Klassen von Linien ein durchaus charakteristischer Intensitätsverlauf zukommt und so durch einen Analogieschluß der oben auseinandergesetzten Art Folgerungen über den Ladungszustand der Träger möglich werden. Die Kenntnis der elektrischen Vorgänge vor der Kathode und der speziellen Anregungsbedingungen ist dazu, wie nochmals hervorgehoben sei, nicht notwendig, um den Analogieschluß beweiskräftig zu machen und gerade hierin scheint uns der Vorteil und die Einfachheit dieser Methode begründet zu liegen.

Die Auswahl der von uns untersuchten Linien wurde getroffen nach den in Kaysers Handbuch enthaltenen Tabellen, nach der Zusammenstellung von Dunz und nach den Rechnungen von Fues. Die folgende Tabelle gibt die aus praktischen Gründen (Dispersion des Spektralapparats, Möglichkeit einer sicheren Identifizierung, photometrische Intensität usw.) verwerteten Linien. Hervorheben wollen wir nur, daß wir,

wie die Tabelle zeigt, in der Entladung auch die Funkenlinien (das Grundspektrum) des Natriums erhalten haben. In der Tabelle sind nur einige der stärksten Vertreter angegeben, doch ist es nun nicht schwer, das Funkenspektrum vollständig zu erhalten und durchzumessen, da es sich auf diesem Weg bequem von dem Bogenspektrum trennen läßt; die Taf. I wird davon hoffentlich ein auch in der Reproduktion deutliches Bild geben.

Tabelle III.

Lithium.						
H. S. (Dubletts)	3233	2741	2562	2475	2425	2394
1. N. S. (Dubletts)	4603	4132	3915	3795	3719	3671
2. N. S. (Dubletts)	4273	3986	3838			
Natrium.						
H. S. (Dubletts)	3303	2853	2680			
1. N. S. (Dubletts)	4383	4669	4394			
2. N. S. (Dubletts)	4752	4546	4424			
3. N. S. (Dubletts)	4633	4472	4372			
Funkenlinien	3631	3538	3285	3129	3093	
Kalium.						
H. S. (Dubletts)	4044	3446	3217			
2. N. S. (Dubletts)	4864	4801				
Funkenlinien	4608	4505	4309	4186	3898	3304
Magnesium.						
1. N. S. (Tripletts)	3838	3097	2852	2736		
	3832	3093	2848	2733		
	3829	3091	2846	2732		
2. N. S. (Tripletts)	5184	3337	2942	3781		
	5178	3332	2939	2778		
	5168	3330	2937	2777		
Einzellinien 1. N. S.	4703	4352				
1. N. S. (Dubletts)	2798					
	2790					
2. N. S. (Dubletts)	2936	2795				
(Fues)	2928	2802				
Bergm.-Serie	4481					
Calcium.						
1. N. S. (Tripletts)	4457	3645	3362	3151	3102	
	4435	3631	3350	3141		
	4425	3624	3345	3136		

2. N. S. (Tripletts)	3974	3488	3286
	3957	3475	3275
	3949	3469	3269
Bergm.-Serie	4586	4098	
	4582	4095	
	4578		
Einfachlinien (Duns)	2399	2276	2201
Einfachlinien (Kayser und Runge)	4302	4226	
1. N. S. (Dubletts)	3181		
	3179		
2. N. S. (Dubletts)	3968	3737	
(Fues)	3933	3706	

Zink.

1. N. S. (Tripletts)	3346	2801	2608
	3303	2771	2582
	3282	2756	2570
2. N. S. (Tripletts)	4811	3072	
	4722	3036	
	4680	3018	
Einzellinien (Saunders)	4058	3740	
Einfachlinien 1. N. S.	4630	4114	
Einfachlinien 2. N. S.	4298	3966	
Dubletts	2508		
(Kayser u. Runge)	2502		

Quecksilber.

1. N. S. (Tripletts)	3668		
	3655		
	3650		
	3132	2654	
	3126	2652	
	2967	2535	
2. N. S. (Tripletts)	—	3342	
	4358	2893	
	4047	2753	
1. N. S. (Einfachlinien)	4348	3906	
2. N. S. (Einfachlinien)	4108		
Einzellinien	2847	2536	
Funkenlinien	4339	4078	

Aluminium.

1. N. S. (Dubletts)	3092	2575	2373
	3082	2568	2367
2. N. S. (Dubletts)	3961	2660	2378
	3944	2652	2372

3. *Beschreibung der beobachteten Erscheinungen.* Das subjektive Bild der Entladung in der Umgebung der Kathode besteht aus drei deutlich voneinander sich abhebenden Teilen, nämlich einem leuchtenden, unmittelbar an der Kathode anliegenden Teil I, einem daran mit unscharfer Grenze anschließenden dunkleren Teil II und an diesen mit scharfer Grenze anschließend, nach außen mit stetig abnehmender Intensität den größten Teil der Entladekugel erfüllend, einem dritten leuchtenden Teil III. Die Farben der drei Teile, insbesondere die von Teil I und Teil III, sind in den meisten Fällen von hervorragender Schönheit und für das betreffende Element charakteristisch. Der Vollständigkeit halber geben wir eine Zusammenstellung der Farben, soweit eine Beschreibung in einfacher Weise möglich ist.

Tabelle IV.

	Teil I	Teil III
Na	gelb	grün
K	grün	grün
Li	rot	hellrot
Mg	grün	grün
Ca	blauviolett	rotviolett
Zn	violettrot	himmelblau
Hg	grün	grün
Al	blauviolett	blauviolett

Man erkennt nun unter geeigneten, später noch eingehender zu beschreibenden Verhältnissen aus den Intensitätskurven, in vielen Fällen bereits schon beim Anblick der Spektrogramme, daß man bezüglich der Intensitätsverhältnisse in diesen drei Teilen bei allen Elementen zwei Arten von Linien unterscheiden kann. Die Linien des ersten Typus werden stark emittiert in Teil I, ihre Intensität sinkt rasch mit wachsender Entfernung von der Kathode ab und ist an der Grenze zwischen Teil II und Teil III praktisch Null geworden; die Linien des zweiten Typus erreichen umgekehrt in Teil III ihre größte Intensität, um dann nach außen hin stetig abzunehmen. Tafel I gibt ein Bild zweier Spektrogramme (Natrium und Magnesium), auf dem dieser Unterschied in deutlichster Weise zu sehen ist. Die eingehende Unter-

suchung aller in Tab. III verzeichneten Linien mit Hilfe des Mikrophotometers hat nun ergeben, daß sich dieselben ohne Ausnahme in die beiden oben genannten Typen einteilen lassen. In welcher Weise diese Einteilung aus unserem Beobachtungsmaterial folgt, gibt die nachstehende Tab. V, der zur Erläuterung in Fig. 1 eine schematische Darstellung des Intensitätsverlaufes der beiden Typen beigegeben ist. Man

Tabelle V.

	Typus 1	Typus 2
Na	Serienlose (Funkenlinien)	Dublettserien
K	„	„
Li	—	„
Mg	Dublettserien	Triplettser. Einfachlin.-Serien
Ca	„	„
Zn	Dublettser.	„
Hg	Einzellinien	„
Al	—	Dublettserien

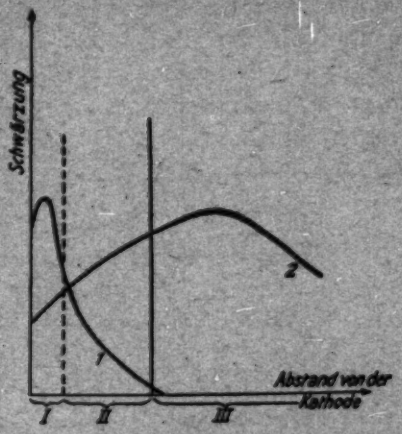


Fig. 1.

erkennt, daß die Einteilung, soweit serientheoretische Aussagen vorliegen, übereinstimmt mit der nach dem Verschiebungssatz zu erwartenden und wir sehen darin einen experimentellen Beweis dieses Satzes in dem eingangs angegebenen Umfang. Es sind allgemein die Linien des Typus 1 Funkenlinien, die des Typus 2 Bogenlinien im Sinne des Verschiebungssatzes.

Im einzelnen liegen nun aber die Verhältnisse doch nicht so einfach, wie dies soeben geschildert wurde, so daß es notwendig ist, hierauf noch näher einzugehen, umsomehr, als sich durch eine genauere Betrachtung sogleich eine wesentliche Vertiefung der Einsicht in die Lage der Dinge ergeben wird. Die zunächst fast verwirrende Fülle von Einzelangaben, die hier rein beschreibend dargestellt werden sollen, wird sich in der folgenden Nummer in einfachster Weise lösen und auf einige Gesetzmäßigkeiten zurückführen lassen.

Wir wollen der Übersicht wegen uns zunächst be-

schränken auf die Alkalien und Erdalkalien und Quecksilber sowie Aluminium vorerst ausschließen, da hier gewisse Abweichungen von dem Verhalten der übrigen Elemente sich zeigten, die eine gesonderte Betrachtung notwendig machen. Bei den Alkalien und Erdalkalien kann man nämlich die vollkommen reinliche Trennung in die beiden Typen 1 und 2 genau in der in Fig. 1 gezeichneten Weise stets erreichen, wenn man nach Einleitung der Entladung bei hinreichendem Druck und hinreichender Stromstärke — so daß also eine lebhafte Verdampfung der Kathode und eine deutliche Ausbildung der drei Entladungsteile stattfindet — einige Zeit

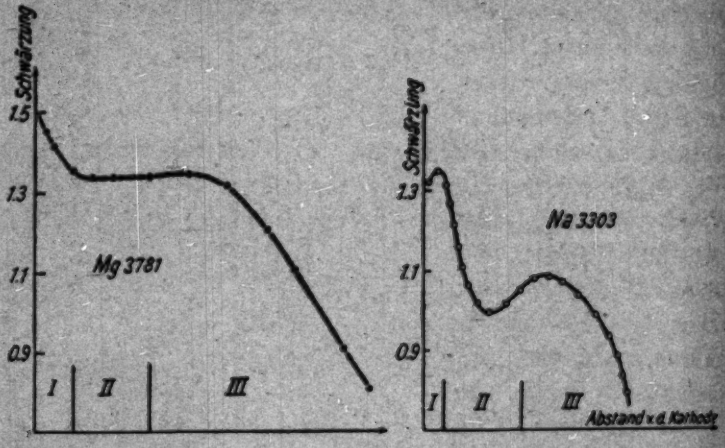


Fig. 2.

wartet, bis sich ein stationärer Zustand ausgebildet und eingestellt hat. Im Anfang des Prozesses, also kurz nach Beginn des Schmelzens der Kathode, zeigen sich dagegen Abweichungen von dem schematischen Bild der Fig. 1, insofern, als neben den reinen Typen 1 und 2 noch eine Mischform der Intensitätsverteilung bei manchen Linien auftritt, die dann im stationären Endzustand dem reinen Typus 2 angehören. Beispiele dafür sind etwa die Linien Na 3303, 2853, K 4044, Li 3233, 2741, Mg 3829, 3097, 3781, 2852, Ca 4435, 3644, von denen zur Erläuterung Na 3303 und Mg 3781 in Fig. 2 gezeichnet sind. Eine gesetzmäßige Einteilung der Bogenlinien in solche, welche diese Mischform zeigen, und solche, welche stets nur in der reinen Form 2 auftreten, konnten wir mit

Sicherheit nicht auffinden, es scheint jedoch die Sachlage die zu sein, daß diejenigen Bogenlinien, die auch im Funken mit großer Intensität erhalten werden, gerade auch die genannte Mischform zeigen. Zugleich ist bezüglich der übrigen Linien, die also stets rein zu einer der beiden Formen 1 oder 2 gehören, zu sagen, daß ganz allgemein die Intensität der Linien des Typus 1 (Funkenlinien) mit der Brenndauer der Röhre abnimmt, während die der Linien des Typus 2 (Bogenlinien) zunimmt; es kann dies soweit führen, daß die ersteren ganz verschwinden, also nur die letzteren allein übrig bleiben, beide natürlich stets unter Beibehaltung ihres typischen, in Fig. 1 gezeichneten Intensitätsverlaufes. Die Fig. 3 gibt ein Beispiel davon für die Linien Na 4394 (Typus 2) und 3093 (Typus 1), und zwar bezieht sich die Kurve *a* auf eine Aufnahme zu Beginn der Entladung, Kurve *b* auf eine Aufnahme nach 10 Minuten Brenndauer.

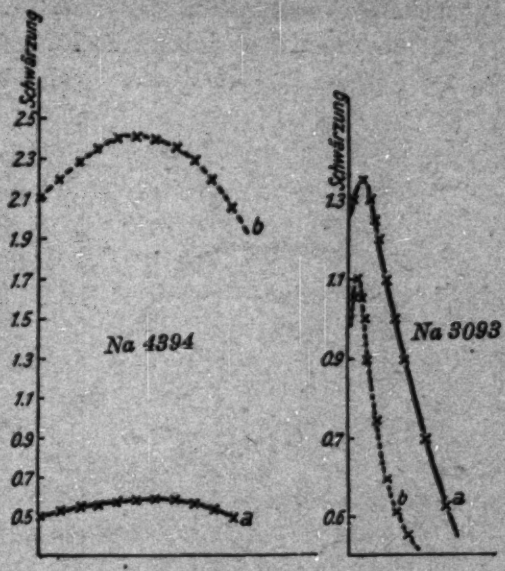


Fig. 3.

Wichtiger als diese Feststellungen ist nun aber eine andere Verschiedenheit in dem Verhalten der Bogenlinien eines und desselben Elementes, die sich in eine offenbar streng gesetzmäßige Form bringen läßt und wie wir sehen werden, für die Beurteilung der energetischen Verhältnisse der Anregung von Bedeutung ist. Die genauere photometrische Untersuchung des Intensitätsverlaufes im Teil III der Entladung hat nämlich ergeben, daß die verschiedenen Bogenlinien eines Elementes ihr Maximum der Intensität (vgl. die schematische Fig. 1) an verschiedenen Stellen der Entladung, d. h. in verschiedenem Abstand von der Kathode erreichen und zwar derart, daß jeweils das Maximum für alle Linien

derselben Serie innerhalb der Genauigkeit der Beobachtung an derselben Stelle liegt, für die verschiedenen Serien aber an verschiedenen Stellen. Da es nicht möglich ist, die Entladungsbedingungen von Aufnahme zu Aufnahme in reproduzierbarer Weise mit der erforderlichen Genauigkeit konstant einzustellen, bezieht sich diese Aussage natürlich stets auf die photometrische Durchmessung je einer Aufnahme, sie ist also für die Linien eines Elementes gültig, erlaubt aber zunächst keinen Vergleich zwischen Linien verschiedener Elemente; um diesen durchzuführen, müßte man die zu vergleichenden Elemente zugleich verdampfen, wobei grundsätzliche Schwierigkeiten nicht auftreten dürften. Ordnet man die Serien der Bogenlinien eines Elementes nach steigendem Abstand von der Kathode, so findet man die Reihenfolge: Einfachlinien — Hauptserie — II. Nebenserie — I. Nebenserie — III. Nebenserie. Ein Beispiel dafür geben die folgenden Zahlen für die Abstände in Millimeter, die beliebig aus unserem Material herausgegriffen sind und nur die qualitative Sachlage veranschaulichen sollen.

Natrium	H.S.: 2,00	2. N.S.: 2,25	1. N.S.: 2,50	3. N.S.: 3,00
Lithium	H.S.: 2,50	2. N.S.: 3,00	1. N.S.: 3,25	
Zink	E.L.: 1.50	2. N.S.: 3,50	1. N.S.: 3,75	

Zur Ergänzung ist noch hinzuzufügen, daß mit wachsender Brenndauer die ganze Entladung vor der Kathode einschließlich der Intensitätskurven in einzelnen sich gegen die Kathode hin zusammenzieht; so z. B. beziehen sich die obigen Zahlen für Natrium auf eine Aufnahme nach 10 Minuten Brenndauer, während nach 5 Minuten Brenndauer der Maximalpunkt der H. S. in 3,5 mm Abstand von der Kathode lag. Auch durch verschieden starke Erregung der Maschine, d. h. durch Veränderung der Stromstärke und der Heftigkeit des Verdampfens im Entladungsrohr, lassen sich die Maxima (natürlich stets unter Beibehaltung ihrer relativen Lagen zueinander) verschieben, und zwar rücken die Maxima in Übereinstimmung mit der eben erwähnten Wirkung verschieden langer Brenndauern mit zunehmender Erregung näher an die Kathode. Die folgenden Zahlen für die Hauptserie des Kaliums geben dafür ein Beispiel:

550	750	950	1300	1700	Volt
2,75	2,5	2,25	1,5	1,25	mm

Mit allen diesen Feststellungen ist vorerst noch wenig anzufangen, da sie über eine reine Beschreibung des Beobachteten kaum hinausgehen. Sie werden nun aber ergänzt durch die folgenden, die für die Diskussion von größerer Wichtigkeit sind. Bisher war stets die Rede von den Verhältnissen, bei denen die Bogenlinien ihr Maximum im Teil III der Entladung erreichen, die also unter das einfache in Fig. 1 dargestellte Schema fallen. Man kann nun — wir werden darauf später noch zurückkommen — aber die Entladungsbedingungen bei den Erdalkalien so wählen, daß die Bogenlinien nicht nur in Teil III ein Maximum haben, sondern noch ein zweites Maximum im Teil I, hier jedoch in weit größerem Abstand von der Kathode und auch im übrigen mit vollkommen anderem Verlauf als der der Funkenlinien. Es läßt sich diese Form der Intensitätsverteilung beobachten für die 1. und 2. Nebenserie der Tripletts und für die Einzellinien, wenn die Entladung erst kurze Zeit brennt und man mit möglichst schwach erregter Maschine arbeitet; bei längerer Brenndauer und mit wachsender Maschinenspannung erhält man, wie bereits bemerkt, die typische Form der Fig. 1, wobei es den Anschein hat, als ob die beiden Maxima aufeinander zuwandern und endlich zu einem im Beginn des Teils III gelegenen verschmelzen. Die Lage der Maxima in Teil I ist nun ebenfalls charakteristisch für die einzelnen Serien und zwar läßt sich die folgende Reihenfolge aufstellen: (Funkenlinien) — Einfachlinien — 1. Nebenserie — 2. Nebenserie — (Hauptserie). Einige Beispiele sind in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt und in Fig. 4 und Fig. 5 als Beispiel der Verlauf für

Tabelle VI.

	E. L.	1. N. S.	2. N. S.
Zink I	1,15	1,25	1,50
Zink II	1,50	1,75	2,00
Calcium	1,00	1,50	1,68
Magnesium	1,87	2,00	2,13

einige Linien des Zinks und des Calciums gegeben. Für die Bergmann(Bogen)linien konnten wir die Lage des Maximums in Teil I nicht genau festlegen, da der Verlauf der Intensität zu flach war. Wir wollen nur darauf hinweisen, daß der

ganze Habitus der Bergmannlinien sich sehr weit von dem der Funkenlinien entfernt und sie, soweit dies möglich ist, am besten unter der Hauptserie (also am entgegengesetzten Ende wie die Funkenlinien) einordnen läßt. Als Beispiel sei etwa Ca 4586 und 4098 in Fig. 6 gegeben.

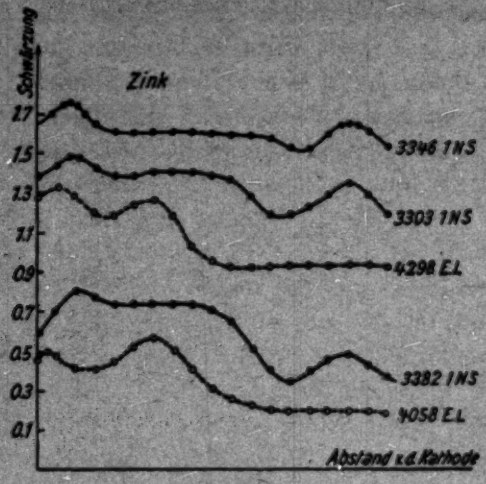


Fig. 4.

Wir haben oben bereits erwähnt, daß beim Quecksilber und Aluminium sich gewisse Abweichungen gegenüber dem Verhalten der Alkalien und Erdalkalien (einschließlich Zink) zeigten, die bei näherer Betrachtung be-

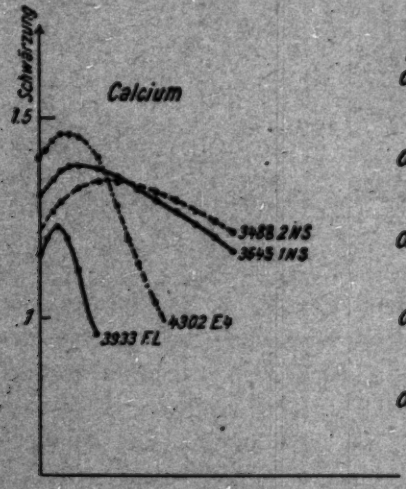


Fig. 5.

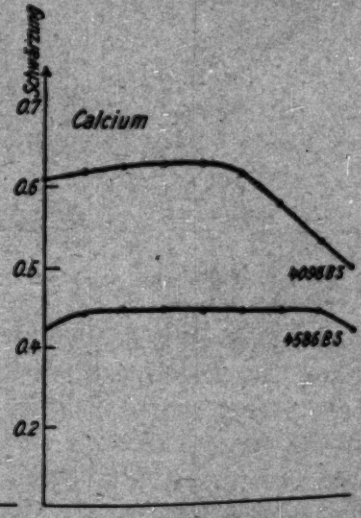


Fig. 6.

merkenswert sind und auf die wir auch deshalb eingehen müssen, um die trotzdem erfolgte Aufnahme in das S. 433 tabellarisch gegebene Beweismaterial für die Richtigkeit des Verschiebungssatzes zu rechtfertigen. Wir gehen aus von der Tatsache,

daß wir beim Aluminium nur die Dubletts(Bogenlinien) erhielten, daß dagegen die Energie offenbar zur Anregung der Funkenlinien nicht ausreichte.[1]) Es ist deshalb zu erwarten, daß die Bogenlinien, da ihnen vermutlich ebenfalls eine größere Anregungsenergie zukommt als den Bogenlinien der Alkalien und Erdalkalien, eine Verschiebung nach dem Typus 1 (Fig. 1) hin zeigen. Fig. 7 gibt ein Beispiel davon an den Linien Al 3944, 3092 und 3082. Auch beim Quecksilber ist diese

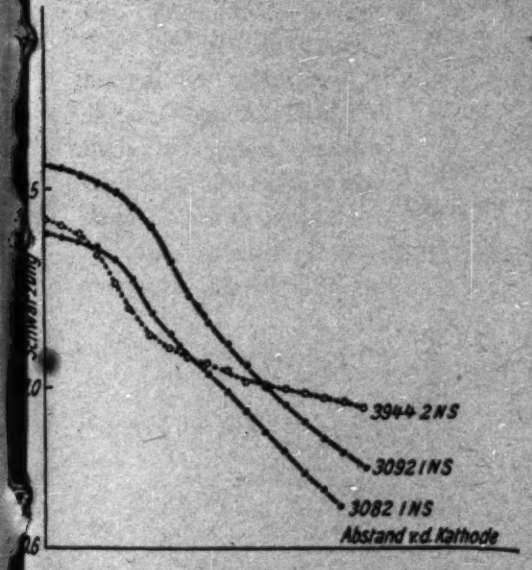


Fig. 7.

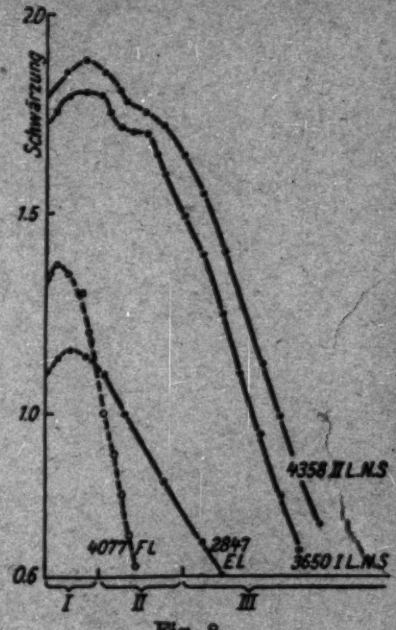


Fig. 8.

Verschiebung noch deutlich zu erkennen, in der Hauptsache dadurch begründet, daß wir hier keine größere Energie zuführen durften, damit nicht ein heftiges Zerspritzen der ganzen Kathode eintrat. Wichtig sind die Beobachtungen an Quecksilber aber auch deshalb, weil wir hier zugleich die Funkenlinien erhalten und so den durchaus charakteristischen Unterschied zwischen diesen und den Bogenlinien erkennen konnten (vgl. Fig. 8). Bezüglich der Lage der Maxima der Quecksilber-

1) Man vgl. hier die Angabe von J. Stark a. a. O., daß die Funkenlinien des Aluminiums in Kanalstrahlen erst oberhalb eines Kathodenfalls von etwa 8000 Volt erscheinen.

linien sei noch bemerkt, daß eine genaue Bestimmung nicht möglich war, da sich alle Maxima in einem zu engen Raum zusammendrängten. Soweit wir sichere Aussagen machen können, ist zu sagen, daß die Maxima der Funkenlinien wieder vor denen aller Bogenlinien liegen und daß die der ersten N. S. der E. L. vor denen der Tripletts liegen. Vergleichende Aufnahmen unter möglichst denselben Bedingungen zeigen deutlich die energetischen Unterschiede zwischen den Bogenlinien der Alkalien, Erdalkalien und Erden. Während die Bogenlinien der Alkalien ihr Maximum stets in Teil III der Entladung haben, liegt unter denselben Bedingungen das Maximum der Erdalkalien bereits an der Grenze von Teil II und Teil III oder sogar in Teil I und kann erst bei langer Brenndauer der Röhre, bei vollerregter Maschine und bei möglichst kleinem Flüssigkeitswiderstand vor der Röhre ebenfalls in den Teil III hinübergeschoben werden; das Maximum der Bogenlinien des Aluminiums andererseits liegt stets in Teil I und kann mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln überhaupt nicht mehr in Teil III gebracht werden. Eine schematische Darstellung dieser Sachlage als Ergebnis unserer zahlreichen hierher gehörenden Beobachtungen gibt die Fig. 9; ergänzt und zwar in dem zu erwartenden Sinne werden dieselben durch den Befund, daß mit steigender Erregung der Maschine (steigender Stromstärke) und mit steigender Entladespannung die Intensität der Funkenlinien wächst, die der Bogenlinien abnimmt, wie dies Fig. 10 an einer Messungsreihe für die Kaliumlinien zeigt.

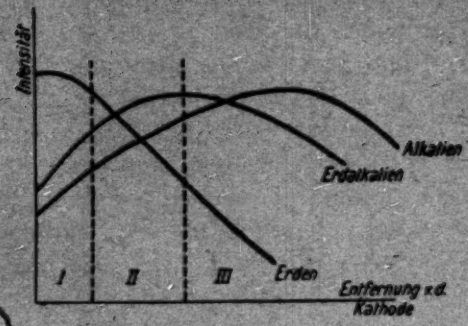


Fig. 9.

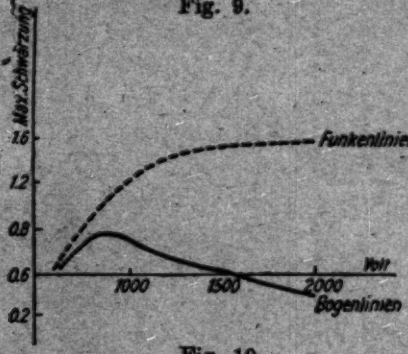


Fig. 10.

4. *Zusammenfassung und Deutung der Beobachtungen.* Die in Nr. 3 beschriebenen Beobachtungen lassen sich in den folgenden Feststellungen zusammenfassen, die wir zur Erleichterung der Übersicht nochmals gesondert zusammenstellen wollen. Es ist wichtig, dazu zu bemerken, daß es sich dabei nicht etwa um Abstraktionen oder Idealisierungen, sondern nur um eine geordnete kurze Beschreibung der von uns beobachteten Erscheinungen handelt, wozu in der vorhergehenden Nummer nur verhältnismäßig kurz die Belege im einzelnen gegeben werden konnten. a) Alle Linien der Alkalien und Erdalkalien zerfallen in zwei Gruppen, die sich durch den Intensitätsverlauf in den Teilen I—III der Entladung in charakteristischer Weise unterscheiden. Die Linien der einen Gruppe (Funkenlinien) haben ihr Maximum stets in Teil I und fallen nach außen rasch ab, sie werden von Teil III überhaupt nicht mehr emittiert. Die Linien der zweiten Gruppe (Bogenlinien) dagegen erstrecken sich durch alle drei Teile hindurch und haben je nach den Entladungsbedingungen in Teil III ein Maximum oder in Teil I und Teil III je ein Maximum. Bei Aluminium konnte nur eine Art von Linien aufgefunden werden, deren Intensität mit wachsender Entfernung von der Kathode stark abfällt und die also auch in Teil III noch mit beträchtlicher Intensität emittiert werden. b) Die Maxima der Bogenlinien liegen für die verschiedenen Serien in verschiedener Entfernung von der Kathode. Liegt das Maximum in Teil I, so ist die Reihenfolge, geordnet nach steigenden Abständen von der Kathode (Funkenlinien) — Einzellinien — 1. Nebenserie — 2. Nebenserie — Hauptserie, liegt das Maximum in Teil III, so ist die Reihenfolge Einzellinien — Hauptserie — 2. Nebenserie — 1. Nebenserie — 3. Nebenserie (Erdalkalien und Alkalien). c) Die Bergmannserie besitzt in Teil I ein sehr flaches Maximum, der Habitus des Intensitätsverlaufes läßt sie am Ende der obigen Reihenfolge, also erst hinter der Hauptserie einordnen. d) Unter sonst gleichen Verhältnissen liegen die Stellen, an denen die Bogenlinien ihr Maximum erreichen, in der Reihenfolge Aluminium — Erdalkalien — Alkalien in wachsender Entfernung von der Kathode; es zeigt sich dies insofern, als die Maxima der Alkalien stets in Teil III, die des Aluminiums stets in

Teil I liegen, während die der Erdalkalien erst bei höchstem Energieumsatz in der Entladung von der Grenze zwischen Teil II und Teil III noch weiter nach außen hin verschoben werden können. e) Mit zunehmender Brenndauer und abnehmender Klemmspannung der Röhre nehmen die Funkenlinien an Intensität ab, die Bogenlinien an Intensität zu.

Versucht man sich nun von diesen immer noch recht verwickelten Beobachtungen eine physikalische Deutung zu geben, so muß man zunächst jedenfalls sich über die elektrischen Vorgänge in der Entladung Klarheit verschaffen. Unberührt von dieser eingehenderen Diskussion bleibt das Ergebnis der bereits S. 433 erwähnten Bestätigung des Verschiebungssatzes, weil es lediglich auf Analogiebetrachtungen aufgebaut ist und in diesem Sinne uns durchaus beweiskräftig zu sein scheint.

Die Vorgänge in der Entladung, und zwar gerade die uns hier interessierenden in der Umgebung der Kathode, sind nun reichlich verwickelt durch den Umstand, daß wir es mit einer lebhaft verdampfenden Kathode und infolgedessen mit einer räumlich nicht konstanten, sondern mit wachsender Entfernung von der Kathodenoberfläche rasch abfallenden Dampfdichte zu tun haben. Dieser Umstand wird an sich allerdings nur sozusagen eine geometrische Verzerrung der von der regulären Glimmentladung her bekannten Verhältnisse zur Folge haben, so daß sich die Hauptfrage dahin stellen läßt, ob nun die untersuchte Form der Entladung als Bogen- oder als eigentliche Glimmentladung zu deuten ist. Wir halten auch heute an der früher von dem einen von uns und von L. Janicki geäußerten Ansicht fest, daß der Teil I das negative Glimmlicht, der Teil II der Farradaysche Dunkelraum und der Teil III die positive Säule ist, wie das in der genannten Arbeit auf Grund der Vergleichung der Spektren von Teil I und Teil III geschlossen wurde.[1]) Zum Unterschied von dieser Anschauung deuten wir aber die Entladung nicht als Bogen-, sondern als Glimmentladung derselben Art wie an einer kalten Kathode, bei welcher lediglich infolge der hohen Dampfdichte über der Kathodenoberfläche der Hittorfsche

1) Vgl. auch Fußnote 3 auf S. 445 dieser Arbeit.

Kathodendunkelraum so klein ist, daß er sich der Beobachtung entzieht. Dafür scheinen uns die folgenden Beobachtungen überzeugend zu sprechen.[1]) 1. In einer Bogenentladung mit dem nur wenige Volt betragenden Kathodenfall wäre das Auftreten der Funkenlinien in Teil I nicht zu erklären. 2. Messungen der Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode, die bis über 3000 Volt betragen konnte und sich bei einer Änderung des Abstandes der Anode von der Kathode nicht änderte, selbst dann nicht, als die Anode bereits in Teil I eintauchte, wiesen darauf hin, daß der Spannungsabfall dicht an der Kathode sitzt. 3. Dies wird direkt nachgewiesen durch Messung des Spannungsabfalls mit einer Sonde. Da Sonden der üblichen Bauart sich sofort mit einem Metallspiegel beschlagen und längs ihrer ganzen Oberfläche leitend werden, fanden wir Sonden der in Fig. 11 gezeichneten Art geeignet, bei welchen die Sondenspitze stets vollkommen isoliert blieb und also nur das Potential am Ort des wenige Millimeter vorstehenden Pt-Drahtendes anzeigte; die Sonden waren verschiebbar angebracht, die Spannung wurde gemessen mit einem Saitenelektrometer. Die Fig. 12 gibt eine der erhaltenen Potentialkurven und dürfte die Richtigkeit unserer Anschauung bestätigen. 4. Es findet erst bei sehr viel höheren Stromstärken (durch Verminderung des in Serie mit der Röhre liegenden Widerstandes) ein Umschlagen in eine neue Entladungsform statt, die alle Merkmale der Bogenentladung aufweist. 5. Die optischen Verhältnisse bei Quecksilber stimmen, soweit wir hier Aussagen darüber machen konnten, überein mit anderweitigen

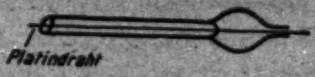


Fig. 11.

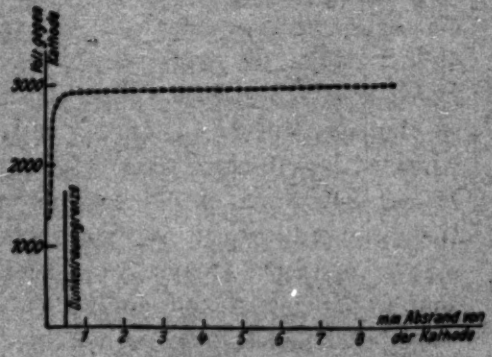


Fig. 12.

1) Vgl. auch Fußnote 8 auf S. 445 dieser Arbeit.

Beobachtungen am Glimmsaum in der Hg-Entladung (vgl. auch das unten Gesagte). Man wird dadurch also vor die zunächst überraschende Tatsache gestellt, daß selbst über einer lebhaft verdampfenden Kathode sich ein anomaler Kathodenfall genau wie über einer kalten Kathode ausbilden kann und daß es zur Einleitung und Aufrechterhaltung einer Bogenentladung noch anderer Umstände bedarf. Gewisse Beobachtungen am Bogen deuten bereits darauf hin, doch würde ein weiteres Eingehen hierauf hier zu weit führen und soll in einer zweiten bereits begonnenen Untersuchung folgen, welche diese Dinge klarstellen wird. Aus dieser Auffassung ergibt sich die Möglichkeit, gewisse Schlüsse über die Anregungsenergie der untersuchten Linien zu ziehen. Der sog. Glimmsaum liegt in unserer Entladung im Teil I, dicht an der Kathode, und man wird jedenfalls versuchen können, die Verhältnisse im Glimmsaum der regulären Glimmentladung auf die hier untersuchte Entladung zu übertragen. Wie der eine von uns gezeigt hatte[1]), läßt sich nun für den Glimmsaum die Regel aufstellen, daß eine Linie in um so größerer Entfernung von der Kathode ihr Maximum erreicht, je kleiner ihre Anregungsspannung ist. Zum Verständnis dieser Regel ist es, wie dies früher auseinandergesetzt wurde, wichtig, zu bemerken, daß sie in dieser einfachen Form nur beschränkt richtig ist, nämlich dann, wenn die Anregungsfunktionen der zu vergleichenden Frequenzen ähnlich verlaufen, d. h. wenn die Maxima der Anregungsfunktionen in derselben Reihenfolge liegen wie die Anregungsspannungen, wie dies allerdings meist der Fall zu sein scheint. Allgemein wird man sagen können, daß die Reihenfolge der Intensitätsmaxima im Glimmsaum um so weiter von der Kathode entfernt liegen, je kleiner die Elektronenenergien sind, die zur stärksten Anregung der zu vergleichenden Frequenzen sind und in diesem gewissermaßen integralen Sinn wird man vorsichtiger zunächst auch hier in Unkenntnis der Anregungsfunktionen vorgehen. Es hat sich diese Regel bisher (und auch weiterhin in noch nicht veröffentlichten Versuchen an den Edelgasen) durchaus bewährt. Übertragen auf unsere Er-

1) R. Seeliger u. E. Pommerrenig, Ann. d. Phys. 59. S. 589. 1919; R. Seeliger, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 405. 1920; R. Seeliger u. G. Mierdel 5. S. 182. 1921.

gebnisse würde man also schließen müssen, daß die Anregungsenergien steigen von der Hauptserie zur 2. Nebenserie, 1. Nebenserie[1]) und Einzellinienserie zu den Funkenlinien. Es ist diesbezüglich Hauptserie, 1. Nebenserie und Funkenlinien in Übereinstimmung mit den Folgerungen der Quantentheorie[2]); nicht verschwiegen darf werden, daß ein deutlicher Widerspruch besteht bezüglich der Bergmannserie, die nach der Quantentheorie am schwersten von allen Bogenserien anzuregen, also ihr Maximum in kleinster Entfernung von der Kathode und zwischen dem der Funkenlinien und den übrigen Bogenlinien haben müßte und daß auch bezüglich der 1. Nebenserie die Dinge noch nicht ganz klar liegen. Wie dieser Widerspruch sich klären wird, können erst weitere Untersuchungen ergeben, die zugleich die Intensitätsverhältnisse im Übergang vom Faradayschen Dunkelraum zur positiven Säule umfassen müssen.[3])

Hinsichtlich der Lage der Maxima der Bogenlinien verschiedener Elemente und der daraus zu ziehenden energetischen Schlüsse kommt die oben benutzte Glimmsaumregel natürlich nicht in Frage. Außer den oben benutzten Analogiebetrachtungen muß man hier den Potentialverlauf und die daraus folgende Geschwindigkeitsverteilung in Betracht ziehen; im negativen Glimmlicht überwiegen die schnellsten, in dem großen anomalen Kathodenfall beschleunigten Elektronen, im Faradayschen Dunkelraum sind diese zum großen Teil absorbiert oder abgebremst und bereits vermischt mit langsameren, aus den äußeren Teilen des Glimmlichtes stammenden sekundären Elektronen, während jenseits des Faradayschen Dunkelraumes in der positiven Säule nur noch die langsamen in dem kleinen Potentialgefälle der Säule beschleunigten Elektronen

---

1) In Übereinstimmung mit Folgerungen von Stark, nicht in Übereinstimmung mit Folgerungen von Lenard; vgl. jedoch dazu S. 446 dieser Arbeit.

2) A. Sommerfeld, Atombau. 1. Aufl. S. 296. 2. Aufl. S. 293.

3) *Anm. b. d. Korr.:* Derartige Beobachtungen wurden inzwischen vorgenommen und werden demnächst veröffentlicht. Der Verlauf der Intensität an der Grenze des Faradayschen Dunkelraumes gegen die positive Säule bestätigte unsere Ergebnisse und gibt damit eine weitere Stütze für die daraus gezogenen Schlüsse.

für die Anregung maßgebend sind. Je weiter von der Kathode entfernt die Maxima der Bogenlinien liegen, bei desto kleineren Werten wird also der Energiebereich liegen, der für die Anregung der betreffenden Linien hauptsächlich in Betracht kommt (weil in ihm das Maximum der A. F. liegt) und umgekehrt, je höher der Kathodenfall ist, desto weiter wird für eine Bogenlinie der Ort stärkster Emission nach außen rücken, desto mehr werden aber zugleich die Funkenlinien gegen die Bogenlinien hervortreten. In den Hauptserien glauben wir auf diesem Wege wenigstens qualitativ unsere Beobachtungen verstehen zu können.

Wenn wir oben zwei Arten von Bogenlinien bei Gelegenheit sog. Mischtypen festgestellt haben, so scheint uns dies ebensowenig wie die verschiedene Lage der Maxima der einzelnen Serien gegen die Grundannahme des Verschiebungssatzes zu sprechen, daß alle Bogenlinien nur einen Träger, nämlich das neutrale Atom, haben. Denn ebenso wie bei der Deutung, die Lenard seinen Beobachtungen gegeben hat und die bezüglich der Haupt- und der Nebenserien mit unseren Befunden übereinstimmen und wie diese mit der Quantentheorie im Widerspruch stehen, solange man nur die zur optimalen Anregung notwendige Energie in Rechnung zieht, spielt wie bemerkt für den Verlauf der Intensität vor der Kathode auch die Form der Anregungsfunktion natürlich ebenfalls eine Rolle und kann vielleicht für diese Widersprüche verantwortlich gemacht werden. Jedenfalls wird man, ehe nicht die Anregungsfunktionen bekannt sind, bindende Schlüsse weder in der einen noch in der anderen Richtung ziehen können.[1]) Ein weiterer Widerspruch, und zwar nun zwischen der Quantentheorie und unseren Befunden einerseits, zwischen den Ergebnissen von Stark andererseits, besteht endlich bezüglich der Triplett- und Dublettserien der Erdalkalien. Hier stehen sich Beobachtungen und Analogieschlüsse auf beiden Seiten gegenüber, wozu wir allerdings bemerken müssen, daß uns einige der von Stark vorgebrachten Beweisgründe durch

1) Ein besonders auffallendes Beispiel bildet das verschiedene Verhalten der 1. und 2. Triplettnebenserie des Quecksilbers. Vgl. Fußnote 1 S. 444, zweite Arbeit.

neuere Beobachtungen entkräftet scheinen; die Trennung von positiver Säule und negativem Glimmlicht zusammen mit dem durch Sondenmessung festgestellten Potentialverlauf und den bekannten theoretischen Vorstellungen über die Elektronengeschwindigkeiten in den einzelnen Teilen der Glimmentladung, scheinen uns auch unabhängig von dem analogen Verhalten der „Bogen"- und „Funken"linien bei den Alkalien und Erdalkalien zu beweisen, daß die Träger der Erdalkalientripletts kleinere Anregungsspannung besitzen als die Dubletts.

Ergebnisse. Stellen wir unsere Ergebnisse zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen.

1. Die Richtigkeit des Verschiebungssatzes wird für die Alkalien, Erdalkalien und Erden insoweit nachgewiesen, als sich alle Linien dieser Elemente in Übereinstimmung mit demselben in zwei Gruppen von kleiner und großer Anregungsenergie einreihen lassen.

2. Die zur Anregung notwendigen Energien der Bogenlinien der einzelnen Elemente nehmen zu von den Alkalien über die Erdalkalien zu den Erden.

3. Die zur Anregung notwendigen Energien der Bogenlinien desselben Elementes nehmen zu in der Reihenfolge Bergmannserie — Hauptserie — 2. Nebenserie — 1. Nebenserie — Einfachlinienserie — Funkenlinien. Zu bemerken ist dazu, daß hierbei und bei 2. die noch unbekannte Form der Anregungsfunktionen von Einfluß ist. Auffallend ist, daß die Bergmannserie ihrem ganzen Verhalten nach sich jedenfalls am weitesten unter den Bogenserien von dem der Funkenlinien entfernt.

4. Das Funkenspektrum (Grundspektrum) des Natriums wurde im negativen Glimmlicht der regulären Glimmentladung erhalten.

5. Soweit bei Quecksilber die Ergebnisse vergleichbar sind mit denen einer früheren Untersuchung über die Intensitätsverhältnisse im Glimmsaum, stimmen sie mit dieser überein und zeigen insbesondere, daß die Anregungsenergie der Einzellinienserie größer ist als die der übrigen Bogenserien.

6. Lebhafte Verdampfung der Kathode einer Glimmentladung genügt im allgemeinen nicht, um den Kathodenfall

auf den für den Bogen charakteristischen kleinen Wert zu erniedrigen, sondern es kann sich auch über einer schmelzflüssigen verdampfenden Kathode ein hoher anomaler Kathodenfall ausbilden.

Die Mittel zu dieser Untersuchung, die fortgesetzt wird, verdanken wir zum Teil der Jagorstiftung, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und der Bayr. Akademie der Wissenschaften.

Greifswald, Mitte März 1921.

(Eingegangen 22. März 1921.)

3. *Die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum;* *von A. March.*

Den Gegenstand der folgenden Untersuchung bildet die Frage nach der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum. Dieser Frage kommt aus mehreren Gründen ein besonderes Interesse zu. Zunächst deshalb, weil die durch Bestrahlung in einem Körper ausgelöste (physikalische oder biologische) Wirkung außer vom Betrag der auf den Körper auftreffenden Strahlenenergie in ausgesprochener Weise von der Art abhängt, in der die Energie auf die einzelnen Wellenlängen verteilt ist. Es erklärt sich dies daraus, daß die verschiedenen Wellenlängen von einem Körper ganz verschieden stark absorbiert werden und außerdem in ihm durch gleichgroße absorbierte Energiemengen verschieden starke Wirkungen hervorrufen. Noch aus einem zweiten Grund ist die Kenntnis der Intensitätsverteilung von Wichtigkeit: da die Absorption der Strahlen mit der Wellenlänge sich ändert, so läßt sich nur bei bekannter Zusammensetzung einer komplexen Strahlung beurteilen, welcher Bruchteil der die Oberfläche eines Körpers treffenden Energie in eine bestimmte Tiefe gelangt. Gerade die Kenntnis der Tiefenenergie ist aber für manche Probleme, vor allem die der Röntgentherapie, ausschlaggebend. Es kommt daher der Frage, ob es möglich ist, die Intensitätsverteilung einer Röntgenstrahlung aus einigen einfach zu ermittelnden Daten zu berechnen, eine ebenso große theoretische wie praktische Bedeutung zu.

Strahlung von konstanter Spannung.

Beschränken wir uns vorerst auf den Fall einer gleichbleibenden Spannung, so gelten für das Röntgenspektrum folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Strahlung bricht nach der Seite der kurzen Wellenlängen schroff ab; die kürzeste in ihr vertretene Wellenlänge λ_0 berechnet sich nach Duane, Hunt, Webster, Wagner u. a. aus der an die Röhre gelegten Spannung V exakt nach der Einsteinschen Beziehung

$$\frac{hc}{\lambda_0} = eV. \tag{1}$$

2. Bedeutet $K_\lambda d\lambda$ die Energie der dem Intervall von λ bis $\lambda + d\lambda$ angehörenden Strahlen, so läßt sich K_λ, wie aus den Versuchsergebnissen Wagners[1]) hervorgeht, anschreiben in der Form:

$$K_\lambda = C \cdot i \cdot f(\lambda, \lambda_0), \tag{2}$$

wobei $f(\lambda, \lambda_0)$ eine universelle Funktion der Größen λ und λ_0 bedeutet, während C allein vom Stoff der Antikathode abhängt; i ist die Röhrenstromstärke.

3. Das Maximum von K_λ ändert sich mit der Spannung V verkehrt proportional zu $\sqrt{V}$ (Ulrey)[2]):

$$\lambda_{max.} V^{1/2} = \text{const.} \tag{3}$$

Der Wert der Konstanten ist von der Natur der Antikathode nahe unabhängig, d. h. die Lage des Maximums wird, wie übrigens schon aus (2) hervorgeht, ausschließlich durch die Spannung bestimmt.

4. Die gesamte Energie ist proportional $i \cdot V^2$ und außerdem abhängig vom Antikathodenmetall (Ulrey):

$$\int K_\lambda d\lambda = a \cdot i \cdot V^2. \tag{4}$$

Dem in diesen Sätzen beschriebenen Verhalten der Strahlung wird eine vom Verfasser entwickelte Theorie[3]) gerecht, aus der für die Verteilungsfunktion K_λ einer Strahlung von der kürzesten Wellenlänge λ_0 und der Röhrenstromstärke i der Ausdruck folgt:

$$K_\lambda = CiN^2\lambda_0 e^{-\frac{N\lambda_0}{\lambda}} \frac{1}{\lambda^5}. \tag{5}$$

---

1) E. Wagner, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16. S. 190. 1919.
2) C. T. Ulrey, Phys. Rev. 11. S. 401. 1918.
3) A. March, Phys. Zeitschr. 22. S. 209. 1921.

Dabei ist C eine vom Material der Antikathode abhängige Konstante, während N in der Ableitung des Ausdruckes (5) die durchschnittliche Zahl der Zusammenstöße bedeutet, die ein auf die Antikathode prallendes Elektron erfährt, bis es zur Ruhe kommt. Es ergibt sich (5) aus der Annahme, daß die bei einem Zusammenstoß vom getroffenen Atom aufgenommene Energie E, wenn sie überhaupt in Strahlung umgesetzt wird, in der Schwingungszahl $\nu = \frac{E}{h}$ ausgestrahlt wird. Diese Annahme erscheint unerläßlich, weil anders das Zustandekommen einer kürzesten Wellenlänge $\lambda_0 = \frac{hc}{eV}$ nicht erklärt werden kann. Um Übereinstimmung mit den Sätzen (3) und (4) zu erreichen, muß N proportional zu $V^{1/2}$, somit wegen (1) verkehrt proportional zu $\lambda_0^{1/2}$ angenommen werden. Denn es folgt aus (5) für die Wellenlänge des Intensitätsmaximums:

$$\lambda_{max.} = \frac{N\lambda_0}{5},$$

somit, wenn wir $N = k \cdot V^{1/2}$ setzen:

$$\lambda_{max.} = \frac{kV^{1/2}}{5} \frac{hc}{eV} = c_1 V^{-1/2},$$

in Übereinstimmung mit (2), während sich für die Gesamtintensität Proportionalität mit V^2 ergibt.

Zu einer genaueren Prüfung des Ausdruckes (5) stehen uns vorläufig nur die Messungen Ulreys, der die Strahlung einer Coolidgeröhre untersuchte, zur Verfügung. Die Strahlung wurde nach der Braggschen Methode zerlegt und mit einer Ionisationskammer ausgemessen. Die von einem Hochspannungsgleichrichter gelieferte Spannung wurde mittels Kondensatoren möglichst ausgeglichen. Als Ionisationskammer diente ein Stahlzylinder von 75 cm Länge und 7,5 cm Durchmesser. Die (dem Bericht von E. Wagner entnommenen) Meßresultate sind in Fig. 1 und Tab. 1 wiedergegeben.

Die Zahlen bedürfen, bevor sie zur Prüfung des Ansatzes (5) herangezogen werden, einer eingehenden Diskussion. Vor allem könnte geltend gemacht werden, daß durch die Ionisation eine Wirkung der Strahlen gemessen wird, die der gesuchten Intensität nicht proportional ist. Die ionisierende

Wirkung von kurzen Wellenlängen ist, auf gleiche absorbierte Energie bezogen, vermutlich eine stärkere als die von großen, weil die kinetische Energie der im durchstrahlten Gas sowie

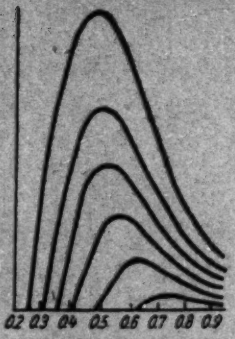


Fig. 1.

Tabelle 1.

V in Kilovolt	Gesamtstrahlung	λ_0	$\lambda_{max.}$
20	0,46	0,615	0,710
25	1,85	0,490	0,620
30	3,96	0,405	0,555
35	6,78	0,355	0,520
40	10,06	0,310	0,500
50	16,34	0,250	0,470

an den Gefäßwänden ausgelösten sekundären Elektronen mit der Schwingungszahl ν der Strahlung zunimmt. Weit mehr als diese Verschiedenheit in der spezifischen Wirkung der einzelnen Wellenlängen fällt aber für die Beurteilung der angeführten Zahlen ein anderer Umstand ins Gewicht. Die Ulreyschen Messungen beziehen sich nämlich nicht auf die Strahlung in der Zusammensetzung, in der sie von der Antikathode ausgesandt wird, sondern auf eine durch die Glaswand der Röhre *gefilterte* Strahlung. Über die Dicke der Röhrenwand hat Ulrey keine Angaben gemacht. Bei den gebräuchlichen Röhren hat das Glas in der Kugel eine Dicke von etwa 0,5 bis 0,8 mm. Um die Absorption des Glases zu berücksichtigen, benutzen wir die von Glocker[1]) berechneten Formeln, wonach der Absorptionskoeffizient eines Elementes von der Ordnungszahl Z und der Dichte ϱ für eine Wellenlänge λ gegeben ist durch

$$\alpha = 0{,}0195\,\varrho \cdot Z^{2{,}58}\,\lambda^{2{,}8}. \qquad \lambda < \lambda_A \tag{6}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß λ kleiner ist als die Wellenlänge λ_A der K-Absorptionsbandkante. Handelt es sich nicht um ein Element, sondern um eine chemische Verbindung vom Molekulargewicht M, deren Moleküle durch N_1-Atome vom

1) R. Glocker, Phys. Zeitschr. 19. S. 66. 1918.

Atomgewicht A_1, N_2-Atome vom Gewicht A_2 usw. gebildet werden, so berechnet sich α aus der Beziehung:

$$\frac{\alpha M}{\varrho} = \frac{\alpha_1 N_1 A_1}{\varrho_1} + \frac{\alpha_2 N_2 A_2}{\varrho_2} + \cdots \tag{7}$$

Rechnen wir Glas wie $CaSiO_3$, das die Hauptmasse eines jeden Glases bildet, so erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten nach (6) und (7):

$$\alpha = 52{,}0\,\lambda^{2{,}8},$$

d. h. eine Glasplatte von d cm Dicke schwächt die Intensität einer Wellenlänge λ von J_0 auf $J_0 e^{-52 d \lambda^{2,8}}$. Mit dem Faktor $e^{-52 d \lambda^{2,8}}$ haben wir daher den Ansatz (5) für K_λ zu multiplizieren, um jene Verteilung zu erhalten, die den Messungen Ulreys zugrunde lag. Der zu prüfende Ausdruck ist also, wenn wir die Verteilungsfunktion der durch d cm Glas gefilterten Strahlung mit $K_{\lambda'}$ bezeichnen:

$$K_{\lambda'} = C i N^2 \lambda_0 e^{-\frac{N\lambda_0}{\lambda}} \frac{1}{\lambda^5} e^{-52 d \lambda^{2,8}}. \tag{8}$$

Ein Vergleich dieses Ausdruckes mit den gemessenen Werten von $K_{\lambda'}$ ist natürlich nur möglich, wenn die Dicke d der Röhrenwand genau bekannt ist. Um aber ein Urteil darüber zu gewinnen, ob die Theorie überhaupt den beobachteten Intensitätsverlauf wiederzugeben vermag und um eine vorläufige Bestimmung von N zu ermöglichen, wollen wir für d einen bestimmten Wert einsetzen. Da die relativ großen Intensitäten, die Ulrey im langwelligen Gebiet gemessen hat, für eine geringe Glasdicke sprechen, so nehmen wir für das folgende α zu 0,05 cm an, so daß der Absorptionsfaktor gleich $e^{-2{,}6\,\lambda^{2,8}}$ wird; die Wellenlänge $\lambda_{max.}$ der maximalen Intensität berechnet sich jetzt nach (7) aus der Gleichung:

$$\frac{N\lambda_0}{\lambda^7} - \frac{5}{\lambda^6} - \frac{2{,}6 \cdot 2{,}8\,\lambda^{1,8}}{\lambda^5} = 0$$

oder:

$$N\lambda_0 = 5\,\lambda_{max.} + 7{,}28\,\lambda_{max.}^{3,8}. \tag{9}$$

Wir setzen N wie früher umgekehrt proportional zu $\sqrt{\lambda_0}$:

$$N = K\lambda_0^{-1/2}.$$

und bestimmen den Wert von K, indem wir in (9) für λ_0 und $\lambda_{max.}$ die Werte der Tab. 1 einsetzen; wir erhalten:

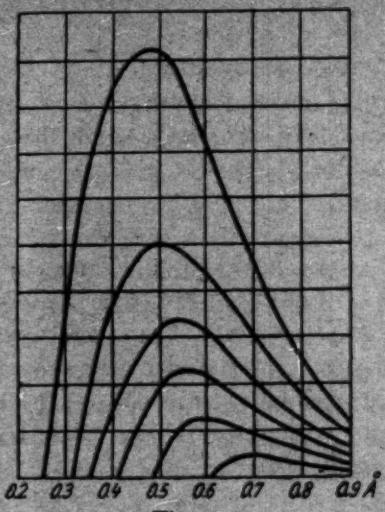


Fig. 2.

λ_0	K
0,615	7,05
0,490	6,19
0,405	5,58
0,355	5,40
0,310	5,42
0,250	5,52

Die ersten beiden Werte sind wenig verläßlich, weil der flache Verlauf der zugehörigen Intensitätskurven eine scharfe Bestimmung des Maximums erschwert. Wir benutzen daher für die Bestimmung von K nur die letzten vier Werte, aus denen für K im Mittel 5,5 folgt. Mit diesem Wert wird die Verteilungsfunktion, wenn wir $C \cdot 5{,}5^2 = C'$ setzen:

$$K_\lambda = C' i e^{-\frac{5{,}5\lambda_0^{1/2}}{\lambda}} \frac{1}{\lambda^5} \tag{10}$$

und die Verteilung der durch $^1/_2$ mm Glas gefilterten Strahlung ist gegeben durch

$$K_\lambda' = C' i e^{-\frac{5{,}5\lambda_0^{1/2}}{\lambda}} \frac{1}{\lambda^5} e^{-2{,}6\lambda^3}. \tag{11}$$

Der aus Gl. (11) berechnete Verlauf von K_λ' ist in Fig. 2 für die in Tab. 1 angegebenen λ_0 berechnet. Die Übereinstimmung mit den von Ulrey gemessenen Kurven ist sehr befriedigend.

Es ergibt sich also, daß die Intensitätsverteilung der kontinuierlichen Röntgenstrahlung für den Fall konstanter Spannung sehr wahrscheinlich durch einen Ausdruck von der Form (10) bzw. (11) dargestellt wird. Der dort für K eingesetzte Wert 5,5 ist nur ein vorläufiger und muß auf Grund neuer Versuche verbessert werden. Es ist hervorzuheben, daß

eine theoretische Deutung der Versuche nur dann möglich ist, wenn die Dicke des von den Strahlen durchsetzten Glases genau bekannt ist.

Strahlung von veränderlicher Spannung.

Im praktischen Betrieb ist die an die Röhre gelegte Spannung, die gewöhnlich von einem Induktor oder Hochspannungsgleichrichter geliefert wird, nicht konstant, sondern durchläuft nach einem bestimmten, durch die Apparatur gegebenen Gesetz alle zwischen Null und einem gewissen Maximum liegenden Werte. Eine solche veränderliche Spannung wird natürlich nicht mehr eine Strahlung erzeugen, die dem Gesetz (10) entspricht. In gewissen Fällen wird aber dieses Gesetz auch jetzt noch angenäherte Gültigkeit haben, wenn nämlich dafür gesorgt ist, daß nur die in der unmittelbaren Nähe des Maximums liegenden Spannungswerte zur Wirksamkeit gelangen. Diese Bedingung trifft z. B. bei dem von Lilienfeld angegebenen Röhrentyp zu, wie aus den von Lilienfeld veröffentlichten Oszillogrammen hervorgeht. Auch Gasröhren, die automatisch auf einem bestimmten Härtegrad gehalten werden, dürften der Bedingung genügen. Dagegen geht den Coolidgeröhren eine Durchbruchsspannung ab, so daß bei ihnen jeder Wert des von der Spannung durchlaufenen Bereiches zur vollen Geltung kommt. In diesem Fall wird die kürzeste Wellenlänge λ_0 durch den Scheitelwert der Spannung bestimmt. Die bei λ_0 einsetzende Strahlung unterscheidet sich aber von der durch eine konstante Spannung erzeugten dadurch, daß das kurzwellige Maximum der Intensität gegenüber den langen Wellen weniger ausgeprägt erscheint. Die Energieverteilung ist gleichmäßiger, die Strahlung im Gesamtcharakter weicher geworden. Um den Grund hiervon einzusehen, betrachten wir den Fall eines sinusförmigen Spannungsverlaufes. Die kürzeste der Scheitelspannung $V_{max.}$ entsprechende Wellenlänge sei λ_0. Ist λ irgend eine Wellenlänge oberhalb λ_0, so gehört zu λ nur dann eine von Null verschiedene Intensität, wenn die augenblickliche Spannung größer ist als $hc/e\lambda$. Dies trifft während eines um so größeren Bruchteils der Schwingungsdauer zu, je weiter λ von λ_0 absteht. Das bedeutet aber, daß die kurzen Wellen empfind-

licher geschwächt werden als die langen. In der Tat ist allgemein bekannt, daß Coolidgeröhren bei gleicher Spannung eine an langwelligen Komponenten reichere Strahlung liefern als Lilienfeldröhren. Wenn Hull im Widerspruch mit der für diese Tatsache gegebenen Erklärung findet, daß Coolidgeröhren auch bei Betrieb mit stehender Gleichspannung dieselbe weiche Strahlung aussenden, so steht dieser Angabe der auf den Versuchen Wagners und Ulreys begründete Satz (2) entgegen, wonach bei gleichbleibender Spannung ein Unterschied zwischen den Röhren nur insofern bestehen kann, als bei den Coolidgeröhren entsprechend dem als Antikathode dienenden Wolfram die Gesamtstrahlung etwas kleiner ist als bei Röhren mit Pt-Antikathode.

Die Beziehung (10) behält also auch im Falle einer veränderlichen Spannung ihre Gültigkeit bei, wenn die Strahlung nur durch die in der Nähe des Maximums liegenden Werte der Spannung erregt wird, wie dies bei der Lilienfeld- sowie der selbsthärtenden Siederöhre der Fall ist. Nur die Strahlung der Coolidgeröhre fällt aus dem Gültigkeitsbereich der Gl. (10) heraus und bedarf einer eigenen Untersuchung. Durch (10) ist die Bestimmung der spektralen Energieverteilung auf die Messung einer einzigen Größe, der kürzesten Wellenlänge λ_0 zurückgeführt. Diese Größe läßt sich aber mit Hilfe eines passend abgeänderten Braggschen Spektrometers, wie ein solches am Zentral-Röntgeninstitut in Innsbruck benutzt wird, schnell und mühelos auf 0,01 Å. genau ermitteln.

Gefilterte Strahlung.

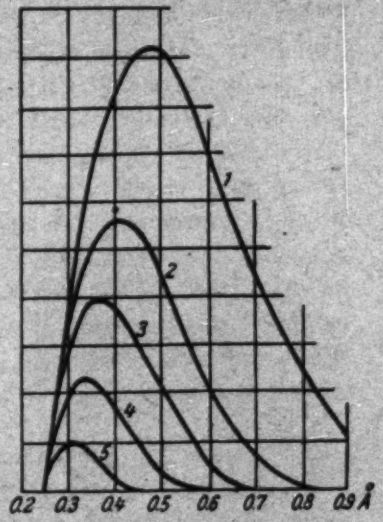
Die strahlenhärtende Eigenschaft von Metallfiltern beruht darauf, daß durch das Filter die langen Wellen weit mehr geschwächt werden als die kurzen, so daß in der gefilterten Strahlung die langen Wellen gegenüber den kurzen fast vollständig zurücktreten. Die Intensität einer Wellenlänge λ wird durch die Filtrierung von K_λ auf $K_\lambda e^{-\alpha d}$ abgeschwächt, wenn d die Dicke und α den Absorptionskoeffizienten des Filters bedeutet. Aus den Absorptionsmessungen geht hervor, daß α für alle Stoffe mit der Wellenlänge annähernd wie $\lambda^{2,8}$ zunimmt, so daß α in der Form

$$\alpha = k \cdot \lambda^{2,8} \tag{12}$$

angeschrieben werden kann. Wir dürfen diese für einen großen Wellenlängenbereich empirisch gesicherte Beziehung wohl als allgemein gültig betrachten. Der Faktor k hat für die unterhalb der Absorptionsbandkante der K-Serie liegenden Wellenlängen für ein Element von der Dichte ϱ und der Ordnungszahl Z den Wert $0{,}0195\,\varrho\,Z^{3{,}58}$. Wir beschränken uns im folgenden auf solche Filterstoffe, deren K-Serie genügend langwellig ist, so daß die in Betracht gezogenen Wellenlängen der angegebenen Bedingung genügen. Es folgt dann aus (12), daß zwei Filter aus verschiedenem Stoff einander äquivalent sind, wenn ihre Dicken d_1, d_2 so gewählt sind, daß $K_1 d_1 = K_2 d_2$. Nennen wir das Produkt Kd die *Stärke* eines Filters, so können wir diesen Satz einfacher dahin aussprechen, daß zwei Filter einander gleichwertig sind, wenn ihre Stärke dieselbe ist. Ein Filter von der Stärke f schwächt die zu einer Wellenlänge λ gehörige Intensität K_1 im Verhältnis $e^{-f\lambda^3}$. Die Stärken f sind in Tab. 2 für einige als Filter gebräuchliche Stoffe von den angegebenen Dicken berechnet.

Tabelle 2.

	f
1 mm Al	3,647
0,1 mm Zn	9,085
0,1 mm Cu	11,180
0,1 mm Fe	6,804
0,1 mm Ni	8,691



1. Ungefiltert
2. Gefiltert $f = 5$ (1,37 mm Al)
3. „ $f = 10$ (2,74 „ „)
4. „ $f = 20$ (5,48 „ „)
5. „ $f = 40$ (10,96 „ „)

Fig. 3.

In Fig. 3 ist der Einfluß verschiedener Filter von den Stärken 5, 10, 20 und 40 auf die Strahlung $\lambda_0 = 0{,}25$ Å. der Fig. 2 dargestellt. Man erkennt, daß das Intensitätsmaximum der Strahlung mit zunehmender Filtrierung immer weiter nach der Seite der kurzen Wellenlängen verschoben wird. *Ein Filter wirkt also auf die spektrale Energieverteilung ähnlich wie eine Zunahme der Spannung.* Bezeichnen wir die Wellenlängen

der Intensitätsmaxima für die ungefilterte und gefilterte Strahlung mit $\lambda_{max.}$ bzw. $\lambda'_{max.}$, so läßt sich die Verschiebung $\lambda_{max.} - \lambda'_{max.}$ des Maximums in folgender Weise ermitteln. Durch ein Filter von der Stärke f wird die Energieverteilung (10) abgeändert in

$$K_{\lambda'} = C' i e^{-\frac{K\lambda_0^{1/n}}{\lambda}} \frac{1}{\lambda^5} e^{-f\lambda^{3,8}}. \tag{13}$$

Für $\lambda'_{max.}$ ergibt sich daraus die Gleichung:

$$K\lambda_0^{1/n} = 5\lambda'_{max.} + 2{,}8 f \cdot \lambda'^{3,8}_{max.}, \tag{14}$$

während für das $\lambda_{max.}$ der ungefilterten Strahlung ($f = 0$) gilt:

$$K\lambda_0^{1/n} = 5\lambda_{max.}. \tag{15}$$

Somit ist

$$\lambda_{max.} - \lambda'_{max.} = \frac{f \cdot 2{,}8}{5} \lambda'^{3,8}_{max.} \tag{16}$$

oder: die Verschiebung des Maximums durch ein Filter ist proportional zu dessen Stärke f und außerdem abhängig

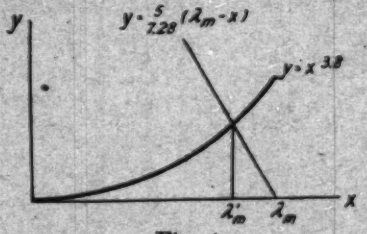


Fig. 4.

von $\lambda_{max.}$, indem sie bei gleichem f für eine weiche Strahlung größer ist als für eine harte.

Die Aufgabe, zu einem gegebenen $\lambda_{max.}$ das durch ein Filter von der Stärke f erzeugte $\lambda'_{max.}$ zu ermitteln, läßt sich am besten auf graphische Weise lösen. Wir zeichnen (Fig. 4) die Kurve $y = x^{3,8}$, sowie die Gerade $y = \frac{5}{f \cdot 2{,}8}(\lambda_m - x)$. Die Gerade schneidet die Abszissenachse im Punkte $x = \lambda_m$ und schließt mit ihr einen Winkel ein, dessen tg gegeben ist durch $-\frac{5}{f \cdot 2{,}8}$. Die Abszisse des Schnittpunktes der beiden Kurven erfüllt die Gleichung

$$\frac{5(\lambda_{max.} - x)}{f \cdot 2{,}8} = x^{3,8}$$

und ist daher die gesuchte Größe $\lambda'_{max.}$.

Nachtrag.

Erst nach Abschluß der Arbeit erfuhr der Verfasser von den interessanten und wichtigen Versuchsergebnissen H. Behnkens.[1]) Behnken untersuchte die von einer Coolidgeröhre bei sinusförmigem Wechselstrombetrieb und effektiven Spannungen zwischen 14,5 und 40,8 kV ausgehende kontinuierliche Strahlung und fand, in Übereinstimmung mit Hull, daß die Art der Energieverteilung auffallend geringe Unterschiede gegenüber der von Ulrey bei unveränderlicher Spannung beobachteten zeigt. Darnach ist anzunehmen, daß die oben bezweifelten

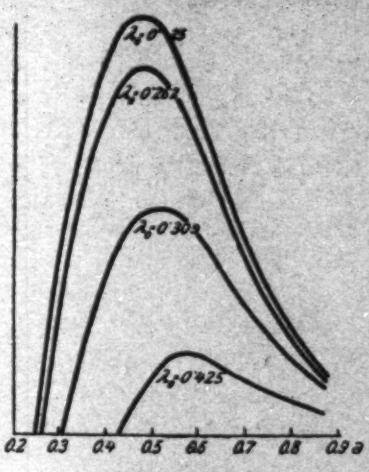


Fig. 5.

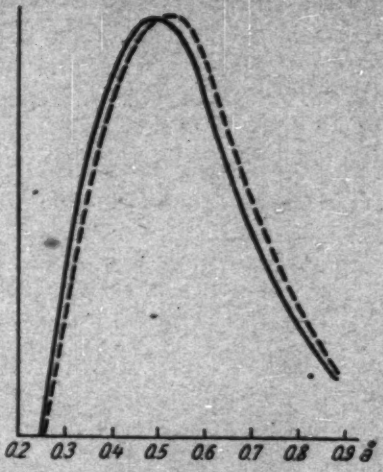


Fig. 6.

Angaben von Hull zu Recht bestehen, um so mehr, als auch Rutherford, Barnes und Richardson auf Grund der Absorptionsanalyse zum gleichen Ergebnis gekommen sind. Der Verfasser sah sich daher veranlaßt, den Einfluß einer periodischen Veränderlichkeit der Spannung auf die Energieverteilung zahlenmäßig zu untersuchen. Es wurde ein sinusförmiger Spannungsverlauf mit einem Scheitelwert von 50 Kilovolt, entsprechend einer kürzesten Wellenlänge von $\lambda_0 = 0{,}25$ Å., angenommen und die resultierende Intensitätsverteilung in folgender Weise berechnet. Die Zeit einer halben Schwingung wurde in zehn gleiche Intervalle zerlegt und für jedes Inter-

1) H. Behnken, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 48. 1920.

vall die mittlere Spannung bestimmt; die kürzesten Wellenlängen, die zu diesen Spannungen gehören, sind $\lambda_0 = 0{,}809$, 0,425, 0,309, 0,262 und 0,25 Å. Die entsprechenden Intensitätsverteilungen wurden aufgetragen (Fig. 5) und für jede Wellenlänge das Mittel aus den Ordinaten genommen. Die Strahlung $\lambda_0 = 0{,}809$ ist relativ so schwach, daß sie vernachlässigt werden kann. Um einen Vergleich mit der Strahlung $\lambda_0 = 0{,}25$ Å. der Fig. 2 zu ermöglichen, wurde die auf die angegebene Art berechnete Strahlung auf die gleiche Intensität bezogen, indem alle Ordinaten im selben Verhältnis so weit vergrößert wurden, bis die Höhen der Intensitätsmaxima übereinstimmten. Das Ergebnis ist in Fig. 6 dargestellt, in der die ausgezogene Kurve sich auf den Fall einer konstanten, die gestrichelte auf den einer periodisch veränderlichen Spannung bezieht. Die Figur zeigt, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Hull und Behnken, *daß es für die Energieverteilung im Röntgenspektrum nur einen geringen Unterschied ausmacht, ob die Röhre mit konstanter oder veränderlicher Spannung betrieben wird.* Dieses unerwartete Ergebnis erklärt sich aus dem Umstand, daß die Intensität der Strahlung mit sinkender Spannung so rasch abnimmt, daß die kleinen Spannungswerte gegenüber den großen nur wenig zur Geltung kommen und daher die Art der Energieverteilung nur in geringem Maße beeinflussen. Der Gültigkeitsbereich des angegebenen Strahlungsgesetzes dürfte daher ein größerer sein, als oben angenommen wurde und die vielfach geäußerte Meinung, daß Coolidgeröhren bei gleicher Spannung eine beträchtlich weichere Strahlung emittieren als andere Röhren, muß auf einem Irrtum beruhen.

Noch in anderer Hinsicht sind die Versuche Behnkens von Wichtigkeit. Es wurde festgestellt, daß zwischen der zu einer bestimmten Wellenlänge gehörigen Intensität K_λ und der Stromstärke i Proportionalität besteht, daß also die Stromstärke i auf die Art der Energieverteilung keinen Einfluß hat. Auch erwies sich die Energieverteilung als unabhängig von der Elektronendichte im Brennfleck, entgegen der Vermutung Lilienfelds, der einen Einfluß dieser Dichte auf die mittlere Härte der Strahlung angenommen hatte.

(Eingegangen 20. April 1920.)

4. *Experimentelle Untersuchung über das Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeits- oder Gasmasse;* von *Martin Wagenschein.*

(Gießener Dissertation.)

I. Einleitung.

Die Frage nach dem Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeitsmasse wurde, im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Kundtschen Staubfiguren, zuerst von W. König[1]) theoretisch behandelt. Neuerdings versuchten Lewis und Farris[2]) die Amplitude von Schallwellen aus derjenigen im Schwingungsbauch mitschwingender Teilchen (Lycopodiumsporen) zu ermitteln. Sie benutzten, da ihnen die Theorie von W. König wohl nicht bekannt war, eine andere Formel, die sie selbst herleiteten, und in welche die konstante Endgeschwindigkeit der Teilchen eingeht, die sie beim freien Fall in der Flüssigkeit schließlich annehmen. W. König[3]) stellte daraufhin fest, daß diese Formel unvollständig ist, und daß Lewis und Farris unrichtige Fallgeschwindigkeiten benutzt haben müssen, daß schließlich Lycopodiumsporen, die nach Versuchen von Zeleny und Keehan[4]) dem Stokesschen Gesetze nicht folgen, für derartige Versuche nicht ohne weiteres brauchbar sein können. Eine vor kurzem erschienene Mitteilung von Kurt Gehlhoff[5]) zeigt die praktische Bedeutung der Beobachtung mitschwingender Teilchen zur Messung auch der Schwingungs*form* von Schallwellen. — Die nachstehende Arbeit be-

1) W. König, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 42. S. 353—370. 1891.

2) E. P. Lewis u. L. P. Farris, Phys. Rev. Ser. II. Vol. VI. S. 491 bis 493. 1915.

3) W. König, Ann. d. Phys. 49. S. 648—652. 1916.

4) J. Zeleny u. L. W. Mc. Keehan, Physik. Zeitschr. 11. S. 78 bis 93. 1910.

5) K. Gehlhoff, Zeitschr. f. Phys. 3. (5) S. 330—336. 1920.

schäftigt sich mit der experimentellen Prüfung der Königschen Formel für das Verhältnis der Amplituden der Flüssigkeit und der Kugel. Als Versuchskörper wurden anfangs Lycopodiumsporen, später sehr viel größere Kugeln verschiedener Materialien verwendet.

Das Ergebnis der erwähnten theoretischen Untersuchung ist dieses: Ist die Bewegung der Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung

$$v = v_0 \cos(2\pi n t),$$

so nimmt die Kugel, wenn auf sie keine anderen, als die von der Flüssigkeit hervorgerufenen Kräfte wirken, eine Bewegung

$$w = w_0 \cos(2\pi n t - \varphi)$$

an, die bestimmt wird durch die Gleichungen

$$\alpha = \frac{v_0}{w_0} = \sqrt{\frac{a^2 + 3ab + \frac{9}{2}b^2 + \frac{9}{4}b^3 + \frac{1}{4}b^4}{1 + 3b + \frac{9}{2}b^2 + \frac{9}{4}b^3 + \frac{1}{4}b^4}}$$

für das Verhältnis der Amplituden und

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\frac{3}{2}(a-1)b(1+b)}{a + \frac{3}{2}(a+1)b + \frac{9}{4}b^2 + \frac{3}{4}b^3 + \frac{1}{4}b^4}$$

für die Phasendifferenz φ. Hier ist

$$a = \frac{2\sigma + 1}{3}, \quad (\sigma = \mu/\mu'), \qquad b = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{\eta}{n \cdot \pi \cdot \mu'}}$$

und es bezeichnet μ die Dichte, R den Radius der Kugel, μ' die Dichte, η den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit.

Die Voraussetzungen, unter denen diese Formel abgeleitet ist und Gültigkeit beansprucht[1]): Unendlich ausgedehnte, inkompressible Flüssigkeit und unendlich kleine Geschwindigkeiten, können bei der experimentellen Prüfung nur mehr oder weniger gut erfüllt sein. Der Einfluß der Kastenwände, zwischen denen die Kugel schwingt, ist bei den winzigen Lycopodiumteilchen zu vernachlässigen; bei den späteren Versuchen, die relativ große Kugeln benutzen, wird er als merklich zu erwarten sein. Die Formel wird auch für Gase gelten, wenn die Dimensionen des Kastens und der Kugel klein gegen die Länge der Schallwelle sind, die der benutzten Schwingungszahl entspricht. Die Voraussetzung unendlich kleiner Geschwindigkeiten ist freilich auch nicht annähernd erfüllt. Bei Versuchen, in denen die Reibung eine wesentliche Rolle spielt, ist nach W. König[1]) eine Differenz zwischen Theorie und Erfahrung

1) W. König, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 42. S. 366 f., 1891.

in dem Sinne zu erwarten, daß die beobachteten Werte einem größeren als dem wirklichen Reibungskoeffizienten entsprechen.

Die Diskussion der Formel für α ist einfach und zeigt, daß ein völliges Mitschwingen eintritt für $\sigma = 1$, wenn also Kugel und Flüssigkeit dieselbe Dichte haben. Aber auch für irgend ein Dichteverhältnis σ kann man einen beliebigen Grad des Mitschwingens erreichen, wenn man b hinreichend groß macht, sei es durch Verkleinerung des Radius oder durch sehr langsame Schwingungen oder durch Benutzung von Flüssigkeiten mit sehr großer innerer Reibung. Eine Besprechung der Phasenformel, die hier keine Beachtung finden soll, kann in der erwähnten Arbeit von W. König nachgelesen werden.

Die Formel von Lewis und Farris in der Form, die sie annimmt, wenn man in sie die Größen a und b einführt[1], sei zum Vergleich hier nur kurz angegeben:

$$\alpha = \sqrt{\frac{a^3 - \frac{1}{3}a + \frac{1}{3} + \frac{2}{3}b^4}{\frac{2}{3}b^4}}.$$

Ihre Ergebnisse werden mit denen der vollständigen Formel um so weniger übereinstimmen, je kleiner b ist.

II. Beschreibung der Versuche und ihrer Ergebnisse.

A. Die Grundversuchsanordnung.

Die nach den Versuchen von Lewis und Farris naheliegende Möglichkeit, Lycopodiumsporen im Schwingungsbauch einer in einem Kasten erzeugten, stehenden Welle zu untersuchen, wurde nicht weiter verfolgt, weil man sich dabei auf die unsicheren Sporen hätte beschränken oder unter vermutlich erheblichen Schwierigkeiten derartig kleine, geeignete Kügelchen hätte künstlich herstellen müssen. Es wurde vielmehr, um zunächst die schwingende Luftmasse zu verwirklichen, eine Anordnung verwendet, die nach dem Vorbilde von Zernow[2] bei einer ähnlichen Untersuchung von Thomas[3] benutzt worden ist: Ein geschlossener Kasten ist auf einer Zinke einer schwingenden Stimmgabel befestigt. Wegen der Einzelheiten kann auf die Beschreibung in der Arbeit von Thomas und seine Fig. 1 (S. 1081) verwiesen werden. Die Amplitude der in den

1) W. König, Ann. d. Phys. 49. S. 651. 1916.
2) W. Zernow, Ann. d. Phys. 26. S. 79—94. 1908.
3) G. Thomas, Ann. d. Phys. 42. S. 1079—1098. 1913.

Kasten gefüllten Versuchsflüssigkeit ist dann gleich der des Kastens und einfach zu messen. Dieser Hauptteil der Versuchsanordnung wurde bei allen benutzten Methoden im wesentlichen unverändert beibehalten, die sich nur in der Anbringung der Kugeln unterscheiden, und in der Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden, beschrieben werden sollen.

B. Versuche mit Lycopodium.

Zuerst wurde in Anlehnung an Lewis und Farris versucht, die Sporen durch ein langes Rohr in den mit Luft gefüllten, schwingenden Aluminiumkasten (Kreiszylinder, Achse horizontal, in der Schwingungsrichtung, Länge = 10, Radius = 3 cm) fallen zu lassen und dort bei seitlicher Beleuchtung ihre sinusförmigen Bahnen von vorn mit einem horizontalen Mikroskop zu beobachten oder zu photographieren. Diese Methode führte aber wegen der beträchtlichen Fallgeschwindigkeit und störender seitlicher Strömungen photographisch zu keinem, subjektiv zu einem zu rohen Ergebnis und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Dagegen war es möglich, bei Beobachtung und Photographie von oben, d. h. in Fallrichtung, bessere Ergebnisse zu erzielen.

Die Anordnung war, zunächst für subjektive Beobachtung, diese: Der schwingende Kasten hat kubische Form (3 cm Seitenlänge) — er wurde kleiner gewählt als bei den Vorversuchen in der Annahme, daß die störenden Strömungen dadurch vielleicht weniger zur Entwicklung kämen —, möglichst große Glimmerfenster an den vier Seitenwänden und oben im Deckel ein rundes Loch von etwa 1 cm Durchmesser. Über diesem hängt die Fallvorrichtung für die Lycopodiumsporen, die so beschaffen sein muß, daß sie dem von oben blickenden Beobachter nicht das Gesichtsfeld verdeckt. Sie besteht im wesentlichen aus einem kleinen, oben und unten offenen Zylinder aus Seidenstoff, um den herum die Sporen gebettet sind, und durch den sie bei leiser Erschütterung hindurch in den Kasten fallen, wo sie von der Bewegung ergriffen werden. In der Mitte des Kastens angelangt, werden sie von einer Leitzschen Liliputbogenlampe intensiv beleuchtet und erscheinen dem Beobachter, der durch das über der Fallvorrichtung stehende, senkrecht nach unten gerichtete Beobachtungsmikroskop blickt, als auf-

blitzende Stäbchen. Infolge unvermeidlicher Strömungen, die vor allem von der starken Bestrahlung herrühren, haben sie eine geringe seitliche Bewegung. Um auch die Kastenamplitude zugleich und in gleicher Weise sichtbar zu machen, ist von einer Kastenwand zur anderen ein dünner Draht senkrecht zur Schwingungsrichtung gespannt. Er selbst wird nicht sichtbar, aber die auf ihm sich festsetzenden beleuchteten Sporen erzeugen im Gesichtsfelde scheinbare Stäbchen von der Länge der Amplitude der Luft, so daß der Beobachter im ganzen einen Eindruck hat, den Fig. 1 schematisch wiedergibt. Um die Stäbchen an möglichst gleichartigen Maßstäben zu messen, besser: zu schätzen, werden sie mit Strecken verschiedener Länge verglichen, die in der auf Fig. 2 angegebenen Anordnung auf eine dünne Glasplatte eingeritzt sind. (Längenunterschied zweier aufeinanderfolgender Stäbchen 0,0765, Abstand 0,447 mm.) Sie liegt, mit der Hand verschiebbar, auf der Mikrometerplatte des Okulars und wird durch ein von der Bogenlampe abgezweigtes Lichtbündel streifend beleuchtet. Die Ritzen erscheinen dann ebenfalls als leuchtende Stäbchen. Diese Platte wird mit der Hand schnell so verschoben, daß zu dem zu messenden, fliegenden Teilchen ein gleich langer Ritz ausgesucht werden kann, der nachträglich am Okularmikrometer ausgemessen wird. Die Schätzungsfehler erreichten $\pm$ 10 Proz. Um sie auszugleichen, wurden viele Messungen mit sprunghafter Änderung der Amplitude gemacht. Eine Abhängigkeit der Größe α von der Amplitude selbst wurde nicht beobachtet. Die folgende Tab. 1 gibt die Ergebnisse, A ist die Amplitude der Luft, α das Verhältnis der Amplituden.

Fig. 1.

Fig. 2.

Tabelle 1.

Lycopodiumsporen in Luft, $n = 85$.

A	0,58	0,65	0,81	0,87	0,99	0,99	1,25	1,25 (mm)
α	1,49	1,63	1,56	1,60	1,86	1,86	1,83	1,55
A	1,25	1,25	1,67	1,67	1,77	2,14	2,29	2,40 (mm)
α	1,50	1,52	1,45	1,60	1,50	1,41	1,57	1,59

Mittel: $\alpha = 1{,}501$ (Grenzen: 1,33; 1,63)

Bei der objektiven Methode tritt eine Kamera (Format 9×12 cm, Objektiv ein Leitzsummar von 42 mm Brennweite; Vergrößerung etwa vierfach) an Stelle des Mikroskops. Die Liliputlampe reichte nicht aus und wurde durch eine größere Bogenlampe ersetzt. Die Fallvorrichtung nahm zuviel Licht weg. Es genügte aber auch, einen mit Lycopodium bestäubten Haarpinsel über der Kastenöffnung zu erschüttern. Der Anblick auf der Mattscheibe entspricht der Fig. 1. Um den Zeitpunkt der Belichtung günstig wählen zu können, d. h. so, daß möglichst viele und langsam bewegte Teilchen sich im Gesichtsfelde befanden, wurde dieses durch eine zwischen Kasten und Kamera angebrachte, unter 45° geneigte Glasplatte seitlich in ein Beobachtungsmikroskop hineingespiegelt. Die Belichtungsdauer wurde je nach Gutdünken zwischen $^1/_{25}$ und 1,5 Sek. gewählt. Es wurden Hauff-Ultrarapid-Platten und ein Rapid-Hydrochinon-Entwickler verwendet. Die Spuren der Teilchen traten entweder als Stäbchen auf, oder, wenn sie sich infolge einer Strömung ein wenig bewegt hatten, als Sinuskurvenstücke. Auf zwei Platten mit mehreren Bahnen kam es vor, daß nicht alle Teilchen gleiches Verhältnis α aufwiesen. In der Annahme, daß den größeren α-Werten Komplexe von Sporen entsprächen, wurden bei diesen Platten nur die kleinsten α-Werte berücksichtigt. Die Zahlen, die aus Platten gewonnen sind, die nur eine Bahn zeigen, bekommen dadurch eine gewisse Unsicherheit, die aber wohl durch Mittelbildung aus vielen Beobachtungen herabgedrückt werden und die Ursache der starken Schwankung der Werte α sein mag. Die folgende Tab. 2 gibt die Resultate. Eine Abhängigkeit von der Amplitude liegt auch hier nicht vor.

Tabelle 2.

Lycopodiumsporen in Luft; $n = 85$.

A	0,128	0,145	0,174	0,605	0,684	1,105	1,185 (mm)
α	1,29	1,22	1,30	1,31	1,44	1,56	1,73
A	1,265	1,265	1,344	1,344	1,895	2,450 (mm)	
α	1,57	1,37	1,38	1,42	1,41	1,38	

Mittel: $\alpha = 1{,}41$ (Grenzen: 1,22; 1,73)

Zum Vergleich mit den beiden experimentell gewonnenen α-Werten wurde der von der Theorie geforderte berechnet unter Zugrundelegung der Zahlen $\mu = 1{,}102$, $\mu' = 0{,}001225$,

$R = 0{,}001585$ cm, $\eta = 0{,}000178$, $n = 85$. μ' und η sind Tabellen entnommen (15° C.). n wurde durch subjektive Vergleichung der Tonhöhe der Stimmgabel mit einer Reihe von um je vier Schwingungen fortschreitenden Pfeifentönen ermittelt. R und μ sind einer sogleich näher zu zitierenden Arbeit von Ilgner entnommen, der an demselben Material und im gleichen Institute arbeitete. Er bestimmte R mikroskopisch und die Dichte nach mehreren Methoden (Volumenometer, Einschmelzen). — Aus diesen Werten berechnet sich $a = 600{,}17$, $b = 14{,}72$ und $\alpha = 2{,}049$. (Die höheren Potenzen von b in der Formel werden wesentlich. Bei Weglassung des Gliedes $\frac{9}{4} b^4$ ergäbe sich etwa $\alpha = 5$. Die Formel von Lewis und Farris würde $\alpha = 2{,}1$ liefern.)

Verhältnis der Amplituden		
experimentell		theoretisch
subjektive Methode	objektive Methode	
1,501	1,41	2,049

Der Unterschied ist beträchtlich. Es läßt sich aber zeigen, daß sich darin kein Mangel der Theorie, sondern dieselbe Anomalie der Lycopodiumsporen äußert, die der bekannten Abweichung vom Stokesschen Gesetze zugrunde liegt, und die sich auf zweierlei Weise ausschalten läßt:

Bezeichnet V die Endgeschwindigkeit der Versuchskugel beim freien Fall in der Flüssigkeit, so folgt leicht aus dem Stokesschen Gesetz

$$\frac{\eta}{R^2 \mu'} = \frac{2}{9} (\sigma - 1) \frac{g}{V} \quad (g = 981 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}).$$

Führt man für den in der Größe b auftretenden, in der letzten Gleichung links stehenden Bruch den ihm gleichen von der rechten Seite ein, so nimmt b die Form an

$$b = \sqrt{\frac{2}{9} \frac{g(\sigma - 1)}{V \pi n}}$$

und liefert für den vorliegenden Fall den Wert $b = 19{,}015$, wenn man für V nicht mit dem theoretischen, sondern *dem empirischen* Wert $V = 2{,}03$ cm·sec^{-1} (Ilgner) rechnet. Das Ergebnis der Theorie ist dann in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten:

$$\alpha = 1{,}486.$$

Eine zweite und gründlichere Methode, dem Lycopodium seine Besonderheiten zu nehmen, hat vor kurzem A. Ilgner[1]) behandelt. Er fand, daß das abweichende Verhalten der Sporen dem Einfluß der Unebenheiten ihrer mit einem Leistennetz überzogenen Oberfläche zuzuschreiben ist, indem diese Erhöhungen einen zu großen Radius vortäuschen. Aus mikroskopischen, durch Packungsversuche bestätigten Messungen findet er für den äußeren Radius $R_a = 0{,}001585$ cm und für den inneren $R_i = 0{,}001376$ cm und berichtet, daß er nach der Stokesschen Formel eine sehr gute Annäherung an die beobachtete Fallgeschwindigkeit (2,03 cm·sec^{-2}) erhält durch *Einführung von R_a in das Reibungsglied, von R_i in das Trägheitsglied* des Ansatzes. Das Prinzip dieses Verfahrens läßt sich auch im vorliegenden Falle anwenden und prüfen. Wenn man in der von W. König gegebenen Ableitung der Formel für R den inneren Radius in die Trägheitsglieder einführt, den äußeren in die Reibungsglieder und in die Kugelmasse dann, wenn sie gegenüber der Flüssigkeit bewegt gedacht ist, so erhält man eine korrigierte Formel:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\bar{a}^2 + 3\bar{a}\,b + \frac{3}{2}b^2 + \frac{3}{2}b^3 + \frac{3}{4}b^4}{c^2 + 3c\,b + \frac{3}{2}b^2 + \frac{3}{2}b^3 + \frac{3}{4}b^4}},$$

wenn

$$\bar{a} = \frac{2\sigma + \varkappa}{3\varkappa}, \quad c = \frac{2 + \varkappa}{3\varkappa}$$

bezeichnen. b hat die alte Bedeutung und enthält wie zuvor den äußeren Radius. In σ ist mit der dem inneren Radius entsprechenden wahren Dichte (1,102 nach Ilgner) zu rechnen, und es soll

$$\varkappa = \left(\frac{R_a}{R_i}\right)^3 = 1{,}528$$

bedeuten. Nach dieser Formel ergibt sich

$$\alpha = 1{,}555,$$

ein Wert, der den durch den Versuch gewonnenen ebenfalls befriedigend nahekommt.

C. Versuche mit größeren Kugeln.

Die Unsicherheiten des Materials und der Methode, die vor allem eine Änderung der das Verhältnis α bestimmenden

1) A. Ilgner, Giessener Dissertation; erscheint in der Phys. Zeitschr.

Größen kaum gestattet, veranlaßte, zur Fortführung und Variation der Versuche folgende Änderung vorzunehmen: An Stelle der frei fallenden kleinen Kugeln tritt eine an einem langen Faden aufgehängte Kugel greifbarer Größe. Diese kann dann bequem gemessen und gewogen werden.

Neben diesem Vorzug sind gewisse Fehlerquellen und Korrektionen zu erwägen, die zunächst besprochen werden sollen.

Der Einfluß der Aufhängung äußert sich erstens darin, daß die Masse der Kugel um $^1/_3$ der Fadenmasse vergrößert erscheint. (Wie eine einfache Überlegung zeigt, hat für eine am Endpunkte des Fadens angreifende Kraft der starr und um den Aufhängungspunkt drehbar gedachte Faden dieselbe Trägheitswirkung wie ein freier Massenpunkt mit einer Masse, die gleich einem Drittel von der des Fadens ist.) Da bei den beschriebenen Versuchen Metall- und Tonkugeln an Kokonfäden hängend zur Verwendung kamen, ist dieser Zuwachs unerheblich. — Zweitens hat die Kugel jetzt eine eigene Schwingungsdauer, ist also nicht mehr frei beweglich. Nach den Gesetzen der erzwungenen Schwingung wird die Amplitude dadurch um so mehr beeinflußt, je näher sich die beiden Schwingungsdauern des Pendels und der Flüssigkeit kommen und je weniger zähe die Flüssigkeit ist. Der Faden wurde demgemäß immer hinreichend lang gemacht, so daß eine Änderung der Amplitude weder zu erwarten war, noch auch wirklich eintrat bei einer beträchtlichen Verkürzung des Fadens (etwa von 80 auf 8 cm). — Schließlich wird das in die Flüssigkeit eintauchende Fadenstück ebenfalls mitschwingen, aber in anderem Maße als die Kugel, und dadurch deren Bewegung abändern. Man kann versuchen, die von Stokes[1]) gegebene Berechnung der Flüssigkeitsdrucke auf einen schwingenden Kreiszylinder zur Herstellung einer Korrektionsformel zu verwerten. Aber einerseits ist nach Stokes[2]) selbst seine Theorie für dünne Fäden nicht als gültig zu erwarten, andererseits zeigt ein unten (S. 476) beschriebener Versuch, daß der Effekt

1) G. G. Stokes, Mathematical and Physikal Papers, Vol. III, S. 38—54. Cambridge 1901.

2) G. G. Stokes, a. a. O. S. 54.

unter den schließlich gewählten Verhältnissen verschwindend sein muß.

Der Einfluß der Wände des (stets zylindrischen) Kastens, soweit er rein hydrodynamischer Natur ist, wird, wenn die Kugel in der Mitte schwingt, aus Symmetriegründen im ganzen gleich Null. (Die Kugel wird von beiden ebenen Wänden angezogen.)[1]) Bei einer zähen Flüssigkeit ist außerdem noch eine scheinbare Vergrößerung des Reibungskoeffizienten zu erwarten. Für stationäre Bewegung liegt hierzu eine Theorie von Ladenburg[2]) vor. Wie dieser Faktor hier abzuschätzen ist, soll aus praktischen Gründen erst nach Beschreibung der Versuche behandelt werden.

Bei der praktischen Durchführung der neuen Methode zeigte sich bald, daß bei Verwendung von Luft als Versuchsflüssigkeit ein merkliches Mitschwingen nur bei sehr leichten Hohlkugeln zustande kommen konnte. Versuche, solche aus Glas, Kollodium, Kolophonium herzustellen, mißlangen mehr oder weniger. Auch wären die Fehlerquellen der Aufhängung und Befestigung bei so leichten Kugeln vielleicht merklich geworden. Der Kasten wurde deshalb mit einer tropfbaren Flüssigkeit gefüllt (Wasser, Glyzerin, Rizinusöl). Der zylindrische Kasten (Länge = 8, Radius = 4 cm, Achse in der Schwingungsrichtung) hat über der oberen Öffnung, durch die die Kugel in ihn hineinhängt, einen etwa 2 cm hohen kaminartigen Aufsatz, der verhindert, daß Flüssigkeit herausspritzt. Die Kugel hängt an einem Kokonfaden und ist daran mit ein wenig Wachskitt befestigt. Der Kasten hat Glasfenster an drei Seiten. Auf eines ist das horizontale Beobachtungsmikroskop gerichtet und mißt mit dem Okularmikrometer je nach seiner Einstellung die Amplitude des Kastens oder der Kugel. Bei den zunächst beschriebenen Versuchen wurde durch eines der anderen Fenster die Kugel mit einer gewöhnlichen Glühlampe seitlich oder rückwärts beleuchtet und das Mikroskop auf den Kugelrand gerichtet. Ein leises Pendeln der Kugel ließ sich nicht vermeiden.

Die Anordnung der Versuche ist die folgende: Es wurde

1) Vgl. V. Bjerknes, Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte S. 77. Leipzig 1902.

2) R. Ladenburg, Ann. de Phys. 23. S. 447—458. 1907.

zunächst die Abhängigkeit der Größe α von dem Dichtenverhältnis σ untersucht. Da σ nur in α auftritt, ist es vorteilhaft, wenn bei diesen Versuchen b verschwindend klein ist. Sodann mußten noch Versuche mit größerem b vorgenommen werden, um auch den Einfluß der höheren Potenzen von b, die in der Formel für α auftraten, nachzuprüfen. R, η/μ' und n können dabei einzeln variiert werden.

1. *Die Abhängigkeit der Größe α vom Dichtenverhältnis σ.* Die konstant gehaltenen Daten waren hier die folgenden: Destilliertes Wasser von Zimmertemperatur ($\eta = 0{,}01029$, $\mu' = 0{,}998$), $R = 0{,}465$ cm, $n = 32{,}5$ (gefunden durch Aufschreiben auf eine berußte Trommel). Die benutzten Kugeln unterscheiden sich in ihrer Dichte. Um diese bequem ändern zu können, wurden einige aus einem Gemisch von Kolophoniumwachs und Bleifeilspänen geknetet. Das Dichtenverhältnis σ wurde nach dem archimedischen Prinzip durch Wägung in Luft und der Versuchsflüssigkeit bestimmt. Für jede Dichte wurden 10—12 Versuche bei wechselnder Amplitude gemacht, um die Ungenauigkeiten der Messung durch Mittelbildung ausgleichen zu können. Abhängigkeit des Verhältnisses α von der Amplitude lag auch hier nicht vor. Als Beispiel diene Tab. 3 (A_1 und A_2 die Amplituden von Flüssigkeit

Tabelle 3.

Kugel aus Bleiwachsmischung in Wasser ($\sigma = 3{,}396$), $n = 32{,}5$.

A_1	A_2	α
7,00	2,60	2,69
9,50	4,00	2,38
11,00	4,00	2,75
14,50	6,00	2,42
17,00	7,00	2,43
18,00	6,70	2,69
19,50	7,40	2,64
22,75	9,50	2,40
25,00	11,00	2,27
28,00	12,00	2,33

Mittel: $\alpha = 2{,}51$
Grenzen: 2,27 und 2,75

und Kugel in Mikrometerteilen; 1 Mikrometerteil = 0,218 mm des Objektes). Für jeden σ-Wert wurde ein α-Wert aus einer

derartigen Tabelle gewonnen und mit dem theoretischen Wert verglichen. Die folgende Tab. 4 gibt die Ergebnisse der Messungen für die Kugeln verschiedener Dichten. b berechnet sich zu 0,02161. α_t bezeichnet den berechneten, α_b den beobachteten Wert.

Tabelle 4.

Kugeln verschiedener Dichte in Wasser.
$R = 0{,}465$, $n = 32{,}5$ ($b = 0{,}02161$).

Material der Kugel	Ton	Blei-Wachs-Mischung			Stahl	Blei
σ	1,787	3,396	4,578	5,880	7,980	10,750
a	1,525	2,597	3,382	4,253	5,653	7,500
α_t	1,51	2,55	3,31	4,15	5,51	7,29
α_b	1,42	2,51	3,38	4,40	5,43	8,32

Abgesehen von dem Versuch mit Blei, dessen Abweichung sich wohl aus einem Schätzungsfehler der sehr kleinen Kugelamplitude erklärt, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung befriedigend. Eine systematische Abweichung liegt nicht vor.

Die Theorie fordert, daß für σ-Werte < 1 auch α kleiner als 1 wird und für $\sigma = 0$ einen gewissen Grenzwert zwischen 0 und 1 erreicht, der für verschwindende Reibung ($b = 0$) — dieser Fall liegt bei Wasser etwa vor — gleich $^1/_3$ ist. Das bedeutet, daß eine Vakuumkugel eine dreimal *größere* Amplitude annehmen würde, als sie die Flüssigkeit hat. Um auch dieses, bei oberflächlicher Betrachtung etwas befremdende Ergebnis der Theorie nachzuprüfen, war es von Interesse, die Untersuchung auch auf aufsteigende Luftblasen auszudehnen. Da die Blasen in wenig zähen Flüssigkeiten, wie Wasser, nicht geradlinig und ruhig aufsteigen, andrerseits in sehr viskosen keine von der der Flüssigkeit merklich verschiedene Amplitude haben können, ist für diesen Versuch eine Flüssigkeit von mittlerer Zähigkeit am besten geeignet. Eine Mischung von Wasser und Glyzerin ($\mu' = 1{,}185$, $\eta = 0{,}215$) war brauchbar (wegen der Bestimmung von η vgl. unten S. 474). Die Luft wurde aus einem kleinen Gasometer durch einen langen leichten Schlauch und ein Glasrohr in den schwingenden Kasten eingeleitet. Eine Glühlampe wurde geeignet aufgestellt, so daß sie sich in den Blasen spiegelte. Je nachdem man mit einem

verstellbaren Quetschhahn den Schlauch mehr oder weniger einschnürt, erhält man eine Folge einzelner Blasen, deren Lichtpunkte auf Sinusbahnen durch das Gesichtsfeld huschen, oder einen fast kontinuierlichen Strom, der für einige Sekunden eine feststehende sinusförmige Gestalt annehmen kann. Die Amplituden konnten nur ziemlich roh geschätzt werden (die unten S. 474 besprochene Spiegelkorrektion ist deshalb hier nicht angebracht); die Radien wurden bei geradlinigem Aufsteigen bestimmt. Die Tab. 5 bestätigt, daß die Blasen die

Tabelle 5.

Luftblasen in wasserhaltigem Glyzerin ($\mu' = 1{,}185$, $\eta = 0{,}215$; $n = 34$, $\sigma = 0{,}334$).

	R (cm)	b	a_1	a_2	Amplitude d. Flüssigk. (cm)
1. Fast kontinuierlich. Luftstrom	0,225	0,183	0,525	0,35—0,39	0,07
2. Einzelne Blasen in großen Abständen .	0,155	0,266	0,598	0,37—0,40	0,07

umgebende Flüssigkeit an Schwingungsweite übertreffen. Im einzelnen besteht eine Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Werten, die wohl auf Strömungen der Luft in der ja nicht sehr kleinen Kugel zurückzuführen ist, da sie einer Verkleinerung des Reibungskoeffizienten entspricht.[1])

Daß die Formel von Lewis und Farris für die vorliegenden Verhältnisse (kleines b) ganz versagt, zeigt schon ihr Anblick, da im Nenner das fast verschwindende $\frac{2}{9} b^4$ steht. Sie würde z. B. für den ersten Versuch der Tab. 4 einen Wert α über 1000 liefern. Doch ist die Formel wohl auch in erster Linie für Schallwellen in Luft abgeleitet worden.

2. *Die Abhängigkeit der Größe α von R, η/μ' und n.* Um die Größe b so groß zu machen, daß sie sich bemerkbar machen konnte, wurde die Stimmgabel durch einen längeren Stahlstab (Länge 41,5 cm, Dicke 0,55 cm) ersetzt und der Kasten mit Rizinusöl gefüllt, dessen Zähigkeit die des Wassers um das tausend- bis zweitausendfache übertrifft. Die niedrige Schwingungszahl konnte mit der Stoppuhr durch direktes Ab-

1) Vgl. J. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 62. S. 1—45, § 12. 1920.

zählen der Unterbrechungslaute gemessen werden. Das schlecht durchsichtige Öl gestattete nicht mehr, die Amplitude durch Einstellung auf den Rand der Kugel zu messen. Es wurde deshalb dicht neben dem Mikroskop eine kleine 4-Voltlampe aufgestellt, die in der polierten Stahlkugel — nur solche wurden benutzt — ein scharfes Bildchen erzeugte, dessen Amplitude gut zu messen war. Sie ist, da das Bildchen seinen Platz in der Kugel bei deren Bewegung ändert, und da die Kugel nicht in Luft, sondern in Öl hängt, nicht ohne weiteres gleich der der Kugel. Der Faktor s, mit dem sie zu multiplizieren ist, und der in Tab. 7 beigefügt wird, wurde empirisch ermittelt durch doppelte Messung einer bestimmten konstanten Verrückung mit zwei Mikroskopen: einmal am Spiegelbild und gleichzeitig am Faden an einer Stelle über der Kastenöffnung, die noch nicht in das Öl eintaucht. Die Reibungskonstante des Rizinusöles wurde nach der Ausflußmethode für mehrere Temperaturen bestimmt und daraus die für die einzelnen Versuche, die leider nicht alle bei gleicher Temperatur stattfinden konnten, nötigen Werte durch Interpolation ermittelt. Sie sind etwas kleiner als die von Kahlbaum und Raeber[1]) gefundenen, was wohl an Unreinigkeit des Öles liegt, da auch die mit der Mohrschen Wage bestimmten Dichten ein wenig zu klein sind.

Die Abhängigkeit von R wurde zuerst untersucht. Alle anderen Werte konstant zu erhalten, war nicht genau möglich, da die Versuche nicht alle bei derselben Temperatur erledigt werden konnten. Infolgedessen schwanken die η-Werte, wie die Tab. 7 zeigt, zwischen 13,3 und 17,3. Die konstant gebliebenen Daten waren die folgenden: Stahlkugeln in Rizinusöl $\sigma = 8{,}135$, $a = 5{,}757$: $n = 6{,}925$; $\mu' = 0{,}966$ (für die mittlere Temperatur der Versuche). — Der α-Wert für jede einzelne Kugel wurde aus mehreren Beobachtungen als Mittelwert gewonnen. Die folgende Tab. 6 diene als Beispiel auch für den Genauigkeitsgrad und zeige zugleich, daß eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Amplituden von der Amplitude selbst auch hier nicht zu beobachten war. (Bezeichnungen wie

1) G. W. A. Kahlbaum und S. Raeber, Nova Acta; Abh. d. Kaiserl. Leop.-Carol. Deutsch. Akad. d. Naturf. 84. Nr. 3. 1905.

in Tab. 3; A_1 und A_2 in Mikrometerteilen, 1 Mikrometerteil = 0,05 mm).

Tabelle 6.

Stahlkugel in Rizinusöl (R = 0,434 cm).

A_1	A_2	α	α-Mittelwert	
95,0	77,0	1,233		
94,5	76,5	1,235	1,229	
90,0	73,8	1,219		
53,0	43,0	1,233		
52,5	42,8	1,227	1,235	1,2313
53,5	43,0	1,244		
34,2	28,0	1,221		
35,0	28,7	1,220	1,230	
36,0	28,8	1,250		

Die folgende Tab. 7 gibt die berechneten und beobachteten α-Werte für fünf Stahlkugeln. α_b ist bereits mit der Spiegelkorrektion s korrigiert. t ist die Temperatur. Unter α' ist schließlich noch der Wert beigefügt, den die Formel von Lewis und Farris ergeben würde.

Tabelle 7.

Stahlkugeln in Rizinusöl (a = 5,757, n = 6,925, μ' = 0,966).

Nr.	R	s	α_b	t	η	b	α_l	α'
1	0,276	0,999	1,05	15,08	17,3	3,238	1,08	1,05
2	0,434	0,9942	1,22	16,90	14,25	1,897	1,31	1,42
3	0,5545	0,991	1,37	17,0	14,2	1,483	1,52	1,93
4	0,750	0,985	1,69	16,9	14,25	1,098	1,88	3,16
5	0,950	0,979	2,08	17,9	13,3	0,838	2,29	5.25

(Zur Beurteilung des Einflusses der höheren Potenzen von b sei hinzugefügt, daß bei Weglassung des Gliedes $\frac{9}{4}b^4$ für den 1. Versuch die Formel $\alpha_l = 1{,}167$, für den letzten 2,395 liefern würde.) Die Tabelle zeigt zunächst, daß die Formel von Lewis und Farris mit abnehmendem b allmählich ganz unbrauchbar wird. Ferner sind die beobachteten α-Werte alle etwas kleiner, als sie der Theorie nach sein sollten.

Es sind nun in der Tat drei bereits erwähnte Faktoren vorhanden, die eine derartige Abweichung hervorzurufen geeignet sind. Neben dem Einfluß des eintauchenden Faden-

stückes und der Kastenwände könnte sich bemerkbar machen daß die ideale Voraussetzung unendlich kleiner Geschwindigkeiten nicht erfüllt ist.

Um die Wirkung des Fadens abschätzen zu können, wurde der kaminartige Aufsatz auf dem Kasten so weit verlängert, daß der Faden nun 7,5 statt wie vorher 4 cm eintauchte. Da keine Beeinflussung der Amplitude durch diese Umänderung festzustellen war, darf angenommen werden, daß nur ein sehr kleiner Teil der Abweichung auf Rechnung des Fadens zu setzen ist.

Ein entsprechender Versuch wurde zur Abschätzung der störenden Wirkung der Kastenwände angestellt: Drei Kugeln verschiedener Größe ($R = 0{,}276$, 0,484, 0,5545 cm) wurden einmal in einem großen Kasten (Länge = 8, Radius = 4 cm) und einmal in einem kleinen (5 bzw. 2,5 cm) unter sonst gleichen Umständen untersucht. (Der kleine Kasten wurde durch Ballastgewichte so weit beschwert, daß die Schwingungszahl in beiden Fällen dieselbe war.) Es ergab sich keine scheinbare Vergrößerung des Reibungskoeffizienten. — Dieses Ergebnis ist etwas befremdend, kann aber durch eine theoretische Überlegung gestützt werden. Die Ladenburgsche Korrektion anzuwenden, hat von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg, da sie und die ihr zugrunde liegenden Lorentzschen Methoden stationäre Bewegung voraussetzen. Wendet man sie an, so erweist sie sich als zu stark: Die nach ihr korrigierten α_i-Werte rücken weit unter die α_a. Man kann aber von der Wirkung der Wände bei oszillierender Bewegung der Kugel eine ungefähre Vorstellung bekommen, wenn man den Abfall der Amplituden der Flüssigkeitsteilchen bei Entfernung von der Kugel untersucht. Je nachdem dieser Abfall steil ist oder nicht, wird sich eine Wand erst in unmittelbarer Nähe oder schon in größerer Entfernung störend bemerkbar machen. Die Kugel vom Radius R bewege sich längs der z-Achse mit der Geschwindigkeit $W \cdot \cos(2\pi n t)$ um den Koordinatenanfangspunkt. Der Einfachheit halber mag es genügen, die Bewegung der Flüssigkeit für die Punkte einer Geraden zu betrachten, die durch den Nullpunkt geht und auf der z-Achse senkrecht steht. Sie erfolgt parallel zur z-Achse. Ihre Geschwindigkeit sei w. Durch Fortführung der Betrachtungen Kirchhoffs

in der 26. Vorlesung seiner Mechanik[1]) läßt sich W berechnen. Das fertige Ergebnis findet sich auch bei Brillouin.[2]) Ist r der Abstand des betrachteten Punktes vom Kugelmittelpunkt, so erhält man, wenn man sich teilweise Brillouins Bezeichnung anschließt, in symbolischer Schreibweise

$$w = -e^{2\pi\sqrt{-1}\,nt}\left[\frac{A}{r^3} + Be^{\beta r}\left(\frac{\beta^2}{r} - \frac{\beta}{r^2} + \frac{1}{r^3}\right)\right].$$

Hier ist

$$A = \frac{W}{2}\cdot\frac{R}{\beta^3}(3 - 3\beta R + \beta^2 R^2), \qquad B = -\frac{3W}{2}\,\frac{R\cdot e^{-\beta R}}{\beta^3},$$

$$\beta = -\sqrt{\frac{n\pi\mu'}{\eta}}(1+\sqrt{-1}) = -\beta_0(1+\sqrt{-1}).$$

Setzt man diese Ausdrücke in den für w ein und ermittelt den reellen Teil, so erhält man eine Schwingung, deren Amplitude durch

$$\frac{WR\eta}{4\pi n\mu' r^3}\Big\{C^2 + D^2 + 2e^{-\beta_0(r-R)}\left[(Cp + Dq)\cos\left(\beta_0(R-r)\right)\right.$$
$$\left. + (Dp - Cq)\cdot\sin\left(\beta_0(R-r)\right)\right] + e^{-2\beta_0(r-R)}(p^2+q^2)\Big\}^{1/2}$$

gegeben ist, wenn noch

$$C = -3 - 3\beta_0 R, \qquad D = -3\beta_0 R - 2\beta_0^2 R^3,$$
$$p = 3 + 3\beta_0 r, \qquad q = 3\beta_0 r + 6r^2\beta_0^2$$

bezeichnet. Die Amplitude ist also durch die Summe zweier e-Funktionen dargestellt, deren eine noch eine periodische Überlagerung hat. Übersichtlichen Einblick in den Verlauf der Funktion gibt die graphische Darstellung, in der der bestimmte Fall $R = 0{,}434$, $\eta = 8{,}8$, $n = 6{,}925$, $\mu' = 0{,}9615$, der bei einem der Versuche mit den beiden Kästen wirklich vorlag, durchgerechnet ist. W ist gleich 1 angenommen. Der außerordentlich steile Abfall in unmittelbarer Nähe der Kugel, in dem sich auch noch das erste Minimum und darauf folgende

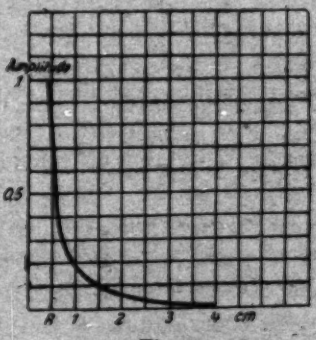


Fig. 3.

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik, Bd. I, Mechanik. S. 386 ff. Leipzig 1876.

2) M. Brillouin, Leçons sur la Viscosité. S. 82. Paris 1907.

Maximum der sonst verwischten periodischen Überlagerung äußert, ist deutlich erkennbar. Es ist hiernach verständlich, daß eine Wand in 4 cm Abstand kaum stören, und daß ein Heranrücken auf 2,5 cm daran noch nicht viel ändern wird.

Da also eine Veränderung der Einflüsse von Kastenwandung und Faden sich kaum bemerkbar macht, wird man annehmen dürfen, daß auch absolut genommen ihr Betrag gering ist, daß also die Abweichung zwischen berechneten und beobachteten α-Werten bis zu einem gewissen Grade auf Rechnung größerer Geschwindigkeiten, als die Theorie vorsieht, zu setzen ist. (Für den dritten Versuch der Tab. 7 berechnet sich unter Berücksichtigung der Phasenformel die maximale Geschwindigkeit V der Kugel relativ zur Flüssigkeit zu etwa 5,3 cm/sec. Wenn man den vorliegenden Fall einmal wie eine stationäre Bewegung behandeln will, so kann man die Rayleighsche Bedingung für die Langsamkeit der Bewegung beim Stokesschen Problem[1]) anwenden, die verlangt, daß der Ausdruck $R\mu' V/\eta$ gegen 1 zu vernachlässigen sei. Er hat hier mit diesem V berechnet den Wert 0,2.)

Der Vollständigkeit halber wurden schließlich noch zwei kleinere Versuchsreihen, eine mit veränderlichem η/μ' und eine mit veränderlichem n durchgeführt.

Um bei der ersten dieser Versuchsreihen die Dichte wenigstens annähernd konstant halten zu können, wurden Wasser, wasserhaltiges Glyzerin ($\mu' = 1{,}213$ bei 22,4° C.) und Rizinusöl benutzt. Es ergab sich (für den kleineren Kasten, der sich, wie erwähnt, in seiner störenden Wirkung von dem großen nicht merklich unterscheidet) die folgende Tabelle.

Tabelle 8.

Stahlkugel ($R = 0{,}5545$ cm) in Flüssigkeiten verschiedener Viskosität; $n = 7{,}15$.

	η	η/μ'	a	b	a_3	a_4
Rizinusöl	7,75	8,07	5,79	1,081	1,75	1,91
Glyzerin	0,717	0,591	4,65	0,293	3,30	3,31
Wasser	0,0097	0,0097	5,58	0,088	5,55	5,88

1) Vgl. J. Weyssenhoff, a. a. O. S. 11.

Die Veränderung von n ließ sich nur innerhalb enger Grenzen durchführen. Bei Benutzung des großen Kastens und vieler Zusatzgewichte konnte n auf 3,46 herabgesetzt werden. Der kleine Kasten allein ergab $n = 9{,}1$. Bei dem dritten Versuch der folgenden Tabelle wurde wieder die in den ersten Versuchen verwendete Stimmgabel benutzt.

Tabelle 9.

Stahlkugel in Rizinusöl
($R = 0{,}5545$ cm, $\eta = 9{,}6$, $a = 5{,}78$.)

n	b	α_b	α_t
3,46	1,728	1,21	1,38
9,1	1,066	1,91	1,92
36,1	0,585	2,76	3,07

Auch in diesen beiden Tabellen sind, wie zu erwarten, bei großem η die α_b-Werte etwas zu klein. Im übrigen folgen die beobachteten Zahlen den theoretischen gut.

Die vorstehende Arbeit entstand im Physikalischen Institut der Universität Gießen auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Geheimrat König, dem ich auch an dieser Stelle für sein stets freundliches, förderndes Interesse meinen herzlichen Dank ausdrücken möchte.

Zusammenfassung.

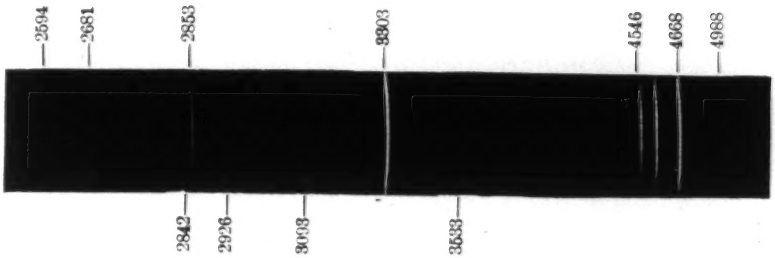
Es werden Versuche beschrieben zur experimentellen Prüfung der von W. König hergeleiteten Formel für das Verhältnis der Amplitude einer schwingenden Flüssigkeit zu der Amplitude einer in ihr kräftefrei befindlichen Kugel in seiner Abhängigkeit von Größe und Dichte der Kugel, innerer Reibung der Flüssigkeit und Schwingungszahl. In einem schwingenden Kasten, dessen Inhalt als Ganzes an der Schwingung teilnimmt (Zernow), wurden diese Faktoren möglichst einzeln verändert. Die Versuche wurden ausgeführt an Lycopodiumsporen in Luft, großen Kugeln aus verschiedenen Stoffen in Wasser, Luftblasen in Glyzerin, Stahlkugeln in

Rizinusöl. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend. Bei Verwendung sehr zäher Flüssigkeiten tritt eine Abweichung auf, die wahrscheinlich dem störenden Einfluß der Wände, der Aufhängung und zu großer Geschwindigkeiten zuzuschreiben ist. Die Formel von Lewis und Farris ist für Lycopodiumsporen in Luft brauchbar, versagt in den anderen Fällen.

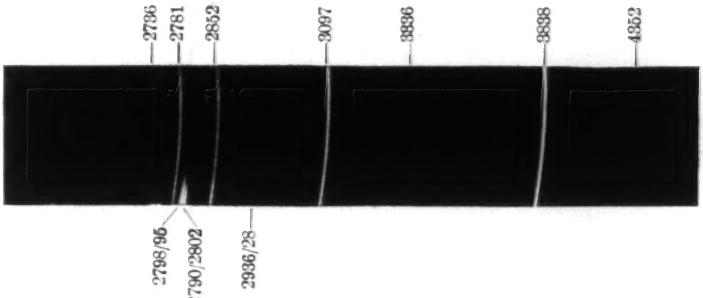
(Eingegangen 21. April 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Aufnahme von Natrium.



Aufnahme von Magnesium.



R. Seeliger u. D. Thaer.

Inhalt.

Seite

1. Konstantin Iwanow. Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers im Intervall von 1240 bis 500 mm Wellenlänge 481
2. G. Bakker. Die thermodynamische Theorie der Kapillarität von van der Waals, die Theorie der Kapillarschicht von G. Bakker und die theoretische Isotherme von James Thomson 507
3. G. Borelius und F. Gunneson. Messung von Thomsoneffekten bei niederen Temperaturen 520
4. H. Weyl. Feld und Materie 541
5. E. Gehrcke und E. Lau. Über die Balmerserie des Wasserstoffs. (Hierzu Tafel II.) 564

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitten wir an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren sonst möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1921. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65

1. *Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers im Intervall von 1240 bis 600 mm Wellenlänge;*

von Konstantin Iwanow.

§ 1. Die Entdeckung von Drude der anomalen Absorption im elektrischen Spektrum der Flüssigkeiten schien darauf hinzuweisen, daß die charakteristischen Eigenschaften des optischen Spektrums auch im Gebiete der elektrischen Wellen zum Vorschein gelangen. Es ist aber von Drude weiter gezeigt worden, daß bei Zulassung einer sehr großen Dämpfung der Schwingungszentren („leitende Teilchen in isolierter Umgebung") die Annahme langsamer Eigenschwingungen, deren Periode in den Bereich der Hertzschen Wellen fallen, bei Erklärung der von ihm entdeckten Erscheinungen umgangen werden kann. Eine auf solcher Grundlage von Drude entwickelte Theorie kommt zum Schluß, daß außer der anomalen Absorption auch „reine anomale Dispersion", d. h. Abnahme des Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge im elektrischen Spektrum zu erwarten ist.

Im Zusammenhang mit diesen theoretischen Auseinandersetzungen ist es von vielen Forschern versucht worden, das Aussehen des elektrischen Spektrums auf Grund der Dispersionsmessungen näher zu beschreiben. Solche Versuche haben aber wegen des sehr lückenhaften und wenig genauen Beobachtungsmaterials zu keinem eindeutigen Resultate geführt. Erst nachdem die für die Dispersionsmessungen besonders geeigneten Schwingungssysteme von A. R. Colley[1]) ausgearbeitet waren, gelang es ihm, bei Anwendung von Drahtwellen eine für derartige Messungen erforderliche Präzision zu erreichen und den Verlauf der Dispersion im elektromagnetischen Spektrum in größeren Wellenbereichen nach einer einheitlichen

1) A. R. Colley, Physik. Zeitschr. 10. S. 471. 1909. Dissertation (russisch), Odessa 1909.

Methode systematisch zu untersuchen. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich der komplizierte Bau des elektrischen Spektrums, welcher, in voller Analogie mit dem Bau des optischen Spektrums, als aus einer großen Zahl verhältnismäßig enger Streifen bestehend erkannt wurde. Bei dieser Gelegenheit ist aber eine Erscheinung zum Vorschein gekommen, welche im optischen Spektrum wegen der Natur desselben nicht zur Beobachtung gelangen kann; es ist nämlich festgestellt worden, daß im Gebiet der Dispersionsstreifen der Dispersionsverlauf von der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen in hohem Grade abhängig ist. Im Zusammenhange damit ist weiter von Colley gezeigt worden, daß wegen der oben erwähnten Abhängigkeit die Bestimmung der Wellenlänge in Flüssigkeit im Gebiet der Streifen aus *relativen* Lagen der Knoten prinzipiell unrichtig ist; das übliche Meßverfahren ist daher durch ein anderes zu ersetzen, wo die Wellenlänge aus der Lage eines *bestimmten* (ersten) Knotens relativ zu der in den wahren Knoten verlegten Flüssigkeitsgrenze zu ermitteln ist (*absolute* Knotenlage).

Dieses richtige Meßverfahren, welches den weiteren Messungen von A. R. Colley und N. Obolensky[1]) zugrunde liegt, ist bei den ersten von Colley in Wasser ausgeführten Messungen nicht angewandt worden. Da aber das elektrische Spektrum des Wassers, welchem eine so große Dielektrizitätskonstante zukommt, ein bedeutendes Interesse darbietet, so habe ich, einem freundlichen Rate des Prof. A. R. Colley folgend, es unternommen, dieses Spektrum bei Anwendung des richtigen Meßverfahrens in möglichst größerem Bereiche aufs sorgfältigste zu untersuchen.

Der erste Teil meiner Untersuchung, über den an dieser Stelle berichtet werden soll, umfaßt das noch nicht durchforschte Spektralgebiet von 620—300 mm Halbwellenlänge.

§ 2. Die von mir benutzte Meßmethode war diejenige der Drahtwellen in der von A. R. Colley[2]) ausgearbeiteten Form. Alle Messungen sind bei Anwendung der *ersten An-*

1) N. Obolensky, Physik. Zeitschr. 11. S. 433. 1910.
2) A. R. Colley, a. a. O.

ordnung von Colley, welche in Fig. 1 skizziert ist, gemacht worden.

Die Hauptdimensionen der Versuchsanordnung waren folgende. Zwei parallele Kupferdrähte (von ca. 5 m Länge und 0,85—0,95 mm Durchmesser) verlaufen in einer Entfernung von 15 mm voneinander. Durch zwei angelötete geradlinige

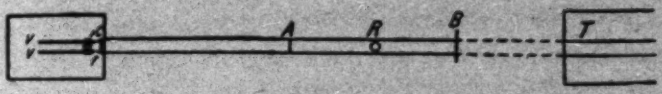


Fig. 1.

Drahtbrücken C und A ($d = 1{,}75$ mm) wird ein Schwingungskreis (das primäre System) abgegrenzt, welches durch in Petroleum befindlichen Vibrator VV zu Schwingungen erregt wird. Der Vibrator besteht aus zwei Messingstäben VV ($l = 50$ bis 140 mm, $d = 4{,}5$ mm) und einem mittleren Teil fCf; er ist also durch den gemeinsamen Teil C direkt mit dem primären Kreise gekoppelt. Durch zwei Funken ff ist der Vibrator in drei Teile geteilt. Der unmittelbar an den Funkenstrecken liegende kleine Kondensator besteht aus zwei kreisrunden Messingscheiben ($D = 10$ mm), die durch eine Glasplatte ($d = 2$ mm) getrennt sind; durch diesen wird die gleichzeitige Entladung durch die zwei Funken und das richtige Funktionieren des geteilten Vibrators bedingt. Die Ladungen werden durch einen kleinen (Funkenlänge = 6 cm) mit Wehneltunterbrecher betriebenen und mit einem Strom von 5—7 Amp. gespeisten Induktorium zugeführt; die Aufladung des Vibrators geschieht durch vier Funken, zwei in Luft und zwei in Petroleum.

Bei dieser Colleyschen Anordnung steht bekanntlich die auf den Drähten erhaltene Wellenlänge zu den linearen Dimensionen vom System CA in strenger Beziehung. Durch Verschiebung der Brücke A um eine bestimmte Länge wird nämlich die Halbwellenlänge um denselben Betrag geändert. Beachtet man weiter, daß bei einem gegebenen Vibrator durch die Verschiebung der Brücke A die Wellenlänge in weiten

Grenzen geändert werden kann, ohne daß ihre Intensität dabei merklich beeinflußt wird, so ist anzunehmen, daß in der Colleyschen Anordnung der Fall der Stoßerregung vorliegt. Dieser Umstand ist für die Erhaltung wenig gedämpfter, reiner Wellen und somit für die Untersuchung der Dispersion von größter Bedeutung.

Mit dem primären Kreise CA ist ein unveränderlicher Kreis (sekundäres System) AB verbunden, welcher durch die festliegende Brücke A und durch die verschiebbare Brücke B abgegrenzt ist. Durch die Verschiebung der Brücke B werden die Knotenlagen aufgesucht und somit die Wellenlänge in Luft in üblicher Weise ermittelt.

Die parallelen Drähte durchsetzen die Vorder- und Hinterwand eines Troges T, der aus Glasscheiben mit Siegellack zusammengekittet war und dessen Dimensionen 50,0 × 12,5 × 13,0 cm³ betrugen. Die Drähte verlaufen über dem Boden des Troges in einer Höhe von 6 cm. Die vordere Trogwand war 1 mm dick, die übrigen 2 mm. Der Trog war oben mit einem unveränderlich mit ihm verbundenen Millimetermaßstab

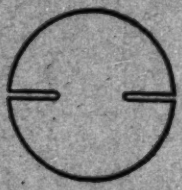


Fig. 2.

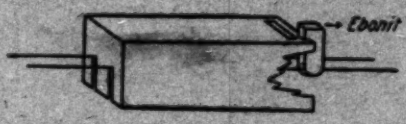


Fig. 3.

versehen; ein am Maßstab gleitender Schieber konnte mittels eines Glasstabes die Brücke im Wasser verschieben. In gleicher Weise geschah die Verschiebung der Luftbrücke, welche mittels eines Schiebers ausgeführt wurde, der längs eines am Tisch angeschraubten und in mm geteilten Maßstabes gleiten konnte. Die Luftbrücke hatte die in der Fig. 2, die Wasserbrücke diese oder auch die in der Fig. 3 gezeigte, von Colley zur Vermeidung der möglichen Resonanz seitens der Brücke B empfohlene Form.

§ 3. Als Indikator diente mir ein kleines Geißlerröhrchen, weil 1. auch mit diesem bei zweckmäßigem Verfahren

und gebotener Vorsicht die hier nötige Präzision und Zuverlässigkeit der Messungen zu erreichen ist, 2. die Einstellungen nur wenig Zeit erfordern, was für die Untersuchung der Dispersion in größerem Wellenintervalle von Bedeutung ist. Die von mir benutzten Röhrenindikatoren waren kugelförmig ($D < 15$ mm), mit eingelöteten Platinelektroden, auf 0,5—0,3 mm evakuiert. Da die „Verkürzung" des Röhrchens desto kleiner und konstanter ist, in je weitere Teile des Kraftfeldes dasselbe hineingebracht ist, so stellte ich das Röhrchen gewöhnlich 3—5 mm unter den Drähten auf. Jedenfalls wurde die Konstanz der Röhrenverkürzung *immer* kontrolliert. Was die Schärfe der einzelnen Einstellungen anbetrifft, so konnte es immer leicht erreicht werden, daß die Ablesungen in einem Bereiche von etwa 1,0—1,5 mm liegen. Zur Bestimmung der Lage des ersten Knotens in Luft sind gewöhnlich 30—40, für die weiter liegenden je 20 Ablesungen gemacht worden.

Das Verfahren zur Kontrolle der konstanten Verkürzung des Indikatorröhrchens *von einer Messung zur anderen* bestand in folgendem. Da die Wellenlänge, wie oben bemerkt, mit den linearen Dimensionen von CA im strengen Zusammenhange steht, so bedingt die Verschiebung der Brücke A um $\pm \Delta A$ mm eine Verschiebung des ersten Knotens um

$$\pm \Delta a_1 = 2 \Delta A \text{ mm},$$

falls die Indikatorverkürzung konstant bleibt.

In der Tabelle I sind die entsprechenden Werte von ΔA und $\frac{1}{2}\Delta a_1$ (in mm) für drei Messungsreihen zusammengestellt. Jede der Messungsreihen ist bei einheitlichem Vibrator und Röhre erhalten worden.

Tabelle I.

ΔA	$\frac{1}{2}\Delta a_1$	ΔA	$\frac{1}{2}\Delta a_1$	ΔA	$\frac{1}{2}\Delta a_1$
3,0	3,24	3,0	3,38	7,8	7,66
1,9	1,78	9,5	9,88	4,8	5,06
3,4	3,08	3,0	3,25	6,6	6,56
5,1	5,10	7,5	8,13	5,6	5,04
5,0	5,18	4,9	5,37	5,4	5,14
7,7	7,98	9,4	10,12	6,1	5,94
4,9	4,64	14,6	14,56	19,7	19,88
7,6	8,26	13,0	12,58	2,4	2,63
5,2	4,97	10,4	9,90	7,2	6,87

Die fünf ersten Zeilen der ersten Kolonne gehören dem Wellenintervall, wo das Wasser keine Dispersion besitzt, alle weiteren den Wellenintervallen mit ausgeprägter Dispersion an. Die Übereinstimmung ist befriedigend; auch waren bei den Angaben der Verschiebungsgrößen der Brücke A Ungenauigkeiten von 0,1—0,3 mm nicht ausgeschlossen, so daß wahrscheinlich die Übereinstimmung noch besser ist. Bei dem angewendeten Meßverfahren des Brechungsindex kommt es aber auf die genaue Kenntnis der Verschiebung des ersten Knotens von einer Messung zur anderen nicht an, weil sowohl die Wellenlänge, als auch die erste Knotenlage für jede Messung einzeln bestimmt wurden.

Um die Indikatorverkürzung während *jeder einzelnen Messung* zu kontrollieren, bestimmte ich immer die Lage eines bestimmten (meistens des ersten) Knotens am Anfang, in der Mitte und am Ende der Messung. Wie die in der Tab. II angeführten Protokolle zeigen, änderte sich die Indikatorverkürzung während einer Messung nicht.

Tabelle II.

a_1 in mm in Luft			a_1 in mm in Wasser			
742,5	743,6	743,9	111,2	111,0	111,0	111,8
2,9	3,0	2,6	1,4	1,0	2,0	1,3
3,0	2,6	3,3	1,6	1,5	1,3	1,0
3,2	3,1	2,7	1,1	1,3	1,2	1,3
3,6	2,3	3,4	1,5	2,2	1,1	1,0
2,9	3,7	2,7	1,3	1,0	1,0	2,4
3,2	3,5	3,5	1,7	2,1	1,0	2,2
2,9	3,1	3,0	2,5	1,6	2,0	1,5
3,7	3,5	3,5	1,0	1,8	2,0	1,0
2,8	2,6	3,3	2,5	2,2	2,0	1,5
743,07	743,10	743,19	111,58	111,57	111,46	111,50

§ 4. Es muß noch folgende mögliche Fehlerquelle nicht unerwähnt bleiben. Ist die Schwingungsperiode des Vibrators der des primären Systems *nahe* gleich, so können die ersten Knoten infolge der neben ihnen auftretenden Knoten der Vibratorwelle etwas verschoben erscheinen. Für weitere Knoten ist eine durch die Vibratorwelle bedingte Knotenverschiebung nicht zu befürchten, da im Falle der Stoßerregung die Vibratorwelle stark gedämpft ist. Wenn auch

bei meinen Versuchen die Welle des Vibrators mit dem Indikatorröhrchen nicht wahrgenommen werden konnte, so ist aus Vorsicht immer so verfahren worden, daß bei der Ausmessung eines bestimmten Wellenintervalles der dabei benutzte Vibrator seiner Periode nach so gewählt wurde, daß eine Verschiebung der ersten Knoten ausgeschlossen war. Bei dem großen Wirkungsbereiche des Vibrators läßt sich das immer leicht erreichen.

§ 5. Tab. III enthält drei Protokolle der Wellenlängenmessungen in Luft, auf Grund deren ein Urteil über die Genauigkeit der Knotenlagebestimmungen gewonnen werden kann.

Tabelle III.

	a_1	a_2	$a_3 \ldots$	a_8	a_9	a_{10} in mm
Beob.	446,02	731,30	1016,13	2442,00	2726,97	3012,29
Berechn.	446,03	731,16	1016,29	2441,94	2727,07	3012,20
Fehler	−0,01	+0,14	−0,16	+0,06	−0,10	+0,09

$$\frac{\Lambda}{2} = 285{,}13 \text{ mm}$$

	a_1	$a_2 \ldots$	a_7	a_8 in mm
Beob.	576,00	924,52	2667,38	3016,13
Berechn.	575,98	924,56	2667,46	3016,04
Fehler	+0,02	−0,04	−0,08	+0,09

$$\frac{\Lambda}{2} = 348{,}58 \text{ mm}$$

	a_1	a_2	a_3	a_4 in mm
Beob.	1105,32	1745,16	2385,73	3025,70
Berechn.	1105,22	1745,39	2385,56	3025,73
Fehler	+0,10	−0,23	+0,17	−0,03

$$\frac{\Lambda}{2} = 640{,}17 \text{ mm}$$

Hier bedeutet a_k die Ablesung im k-ten Knoten am Maßstabe, $\Lambda/2$ die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete halbe Wellenlänge in Luft. Mit besonderer Sorgfalt ist immer dabei die Lage des *ersten* Knotens bestimmt worden.

§ 6. Die Bestimmung des ersten *wahren* Knotens, in welchen bei Messungen in nicht oder schwach absorbierenden Flüssigkeiten die Flüssigkeitsgrenze zu verlegen ist, erfordert die Kenntnis des Wertes der Brückenverkürzung in Luft. Bei meinen Messungen ist beim Drahtabstande von 15 mm und Plattenbrücken der von Colley benutzte Wert 3,75 mm angenommen worden. Ist auch dieser Wert nicht ganz richtig,

so kann das nur auf den absoluten Wert des Brechungsindex, nicht aber auf den Verlauf (im engen Wellenlängenbereiche) der Dispersion einen Einfluß haben.

§ 7. Bei Wellenlängenmessungen in Flüssigkeit ist eine Größe ξ zu ermitteln, welche, bei unveränderter Lage des mit dem Troge verbundenen Maßstabes, die Verkürzung der Brücke in Flüssigkeit und die „Null" der Skala einschließt, und welche zu der in einem bestimmten Knoten am Trogmaßstabe gemachten Ablesung zu addieren ist, um den Abstand des entsprechenden *wahren* Knotens von der Flüssigkeitsgrenze zu erhalten. Diese läßt sich sofort angeben, falls das Flüssigkeitsspektrum dispersionsfreie Teile hat, da in solchen Spektralteilen die aus den absoluten Knotenlagen ermittelten Wellenlängen denjenigen aus den relativen Knotenlagen bestimmten gleichkommen. Bei Messungen in Wasser sind in dem untersuchten Spektralgebiete glücklicherweise zwei solche Spektralteile aufgefunden worden. Das eine von Colley entdeckte und von mir nochmals sorgfältig ausgemessene Gebiet liegt zwischen $\frac{\lambda}{2} = 300—333$ mm; ein anderes hat sich bei meinen Messungen zwischen $\frac{\lambda}{2} = 594—620$ mm erwiesen.

Für den Spektralteil $\frac{\lambda}{2} = 594—620$ mm wurden folgende Mittelwerte erhalten:

$$\xi_1 = -53{,}07; \quad n_{17,0} = 8{,}998; \quad n^2_{17,0} = 80{,}96;$$

Für den Spektralteil $\frac{\lambda}{2} = 300—333$ mm.

$$\xi_2 = -52{,}53; \quad n_{17,0} = 8{,}974; \quad n^2_{17,0} = 80{,}53;$$

Hier bedeutet $n_{17,0}$ den Brechungsindex des Wassers bei der Temperatur 17,0° C. Die Werte von ξ_1 und ξ_2 sind etwas verschieden; bei Berechnung der im Zwischenintervalle liegenden Messungen ist die Differenz $\xi_1 - \xi_2$ auf die Wellenlängen gleichmäßig verteilt worden.

§ 8. Bei Resultaten, welche aus den absoluten Lagen des ersten Knotens gewonnen sind, ist die Genauigkeit der Messungen in erster Linie davon abhängig, wie genau a) die Flüssigkeitsgrenze im wahren Knoten eingestellt werden kann; b) der erste Knoten in Flüssigkeit zu ermitteln ist.

Was die Bestimmung der Halbwellenlänge in Luft anbetrifft, so kann dieselbe leicht bis auf 0,1 mm, d. h. bis auf wenige Hundertstel Prozent genau gemessen werden. Bei Beurteilung der Genauigkeit des Resultates kommt also diese Fehlerquelle neben den anderen nicht in Betracht.

Es sollen die unter a) und b) angegebenen Verhältnisse näher besprochen werden.

Durch Verschiebung der Flüssigkeitsgrenze relativ zum wahren Knoten in Luft wird die aus dem ersten Knoten in Flüssigkeit ermittelte Wellenlänge in ihrer Größe geändert, wodurch bedeutende Fehler in das Resultat hineingebracht werden können. Diese Abhängigkeit war daher näher zu untersuchen.

Da es sich nur um relative Verschiebungen der Flüssigkeitsgrenze und des ersten wahren Knotens in Luft handelt, so ist ein Verfahren angewandt worden, wo anstatt der Flüssigkeitsgrenze der Knoten (bei unveränderter Wellenlänge) relativ zur festliegenden Flüssigkeitsgrenze verschoben wurde. Dies läßt sich für kleine Verschiebungen, die ja für unsere Zwecke in Betracht kommen, auf folgendem höchst bequemem und zuverlässigem Wege erreichen.

Auf das System AB (Fig. 1) wurde zwischen A und R in einer Entfernung von etwa 20 mm von A ein kleiner Kondensator aufgelegt; dieser bestand (Fig. 4) aus zwei Messingzylindern ($l = 10$ mm, $D = 3{,}5$ mm), die in eine Hartgummihülle eingebettet waren. Wird der Kondensator aus der gewählten Anfangslage zur Brücke A (−), oder in entgegengesetzter Richtung (+) verschoben, so verschiebt sich der Knoten in der + bzw. − Richtung, wobei die Wellenlänge unverändert bleibt. Die Abhängigkeit der Knotenverschiebung von der Kondensatorverschiebung ist für einen Fall graphisch in der Fig. 5 veranschaulicht. Verlegt man die Wassergrenze in den ersten wahren Knoten, der der Anfangslage des Kondensators entspricht, so erübrigt es den Kondensator zu verschieben, um die Verschiebungen des Knotens relativ zur festliegenden Flüssigkeitsgrenze hervorzurufen. Da bei der kleinen Kapazität des Kondensators seinen Verschiebungen viel kleinere Verschiebungen des Knotens entsprechen, so lassen sich diese auf

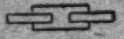


Fig. 4.

Grund der Kurve (Fig. 5) fein variieren und sehr genau ermitteln. Durch die Bestimmung der entsprechenden Knotenlagen in Flüssigkeit gelangt man ohne weiteres zur Festlegung

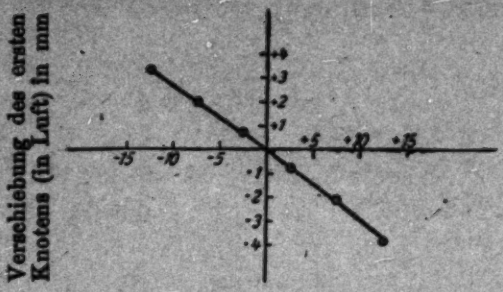


Fig. 5.

der zu untersuchenden Abhängigkeit. Für das hier angeführte Beispiel $\left(\text{für } \frac{\Lambda}{2} = 315{,}10 \text{ mm}\right)$ ist diese Abhängigkeit in der Fig. 6 gegeben. Wie ersichtlich, beträgt die Verschiebung des

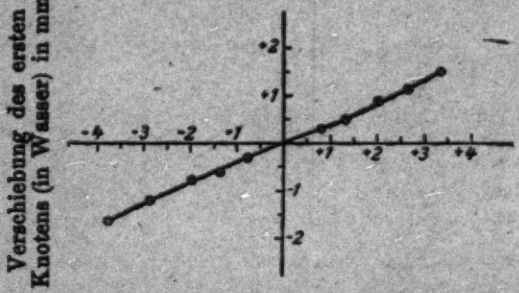


Fig. 6.

ersten Wasserknotens bei kleinen (um $\pm$ 1 mm) Unrichtigkeiten der Wassergrenze nur ungefähr 35 Proz. der letzten.

Die Genauigkeit der Bestimmung der ersten Knotenlage in Luft ist ca. 0,2 mm; auch in Ausnahmsfällen kann der Fehler der Einstellung den Wert 0,5 mm nicht überschreiten. Der *maximale* Fehler, der durch die Ungenauigkeiten der Einstellung der Flüssigkeitsgrenze in die Bestimmung der Halbwellenlänge in Wasser aus absoluter Lage des ersten Wasserknotens hineingebracht werden kann, berechnet sich daraus

auf $0{,}5 \times 0{,}35 = 0{,}17$ mm, was für eine Halbwellenlänge in Luft von $\frac{\Lambda}{2} = 305$ mm (die ihr entsprechende Halbwellenlänge in Wasser $\frac{\lambda}{2} = 34$ mm) nur 0,5 Proz. des Resultates ausmacht.

Die Genauigkeit der Knotenlagebestimmungen in Wasser läßt sich auf Grund einiger, in Tabb. IV und V angeführten Messungen, die den dispersionsfreien Teilen angehören, abschätzen. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_k$, wo $k = 1,2, \ldots$ ist, bedeutet die aus der absoluten Lage des k-ten Knotens bestimmte Halbwellenlänge, $n_{k,17}$ ist der ihr entsprechende, und zwar auf 17,0° C. reduzierte Brechungsindex. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r$ ist die aus der relativen Knotenlage berechnete Halbwellenlänge, $n_{r,17}$ ist der ihr entsprechende, wieder auf 17,0° reduzierte, Brechungsindex. ξ ist die obengenannte Konstante.

Tabelle IV.

1. $\frac{\Lambda}{2} = 619{,}18$ mm. $t = 17{,}0°$.

	a_1	$a_2 \ldots$	a_4	a_5 in mm
Beob.	121,95	190,72	328,39	397,34
Berechn.	121,93	190,77	328,45	397,29
Fehler	+0,02	−0,05	−0,06	+0,05

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 68{,}86$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 68{,}82$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_4 = 68{,}82$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_5 = 68{,}85$ mm.

$n_1 = 8{,}992$; $n_2 = 8{,}997$; $n_4 = 8{,}997$; $n_5 = 8{,}993$;

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 68{,}84$ mm. $n_{r,17} = 8{,}995$. $\xi = -53{,}08$ mm.

2. $\frac{\Lambda}{2} = 601{,}21$ mm. $t = 17{,}0°$.

	a_1	$a_2 \ldots$	a_4	a_5 in mm
Beob.	119,92	186,70	320,33	387,28
Berechn.	119,88	186,72	320,40	387,24
Fehler	+0,04	−0,02	−0,07	+0,04

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 66{,}88$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 66{,}82$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_4 = 66{,}81$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_5 = 66{,}84$ mm.

$n_1 = 8{,}995$; $n_2 = 8{,}997$; $n_4 = 8{,}998$; $n_5 = 8{,}994$;

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 66{,}84$ mm. $n_{r,17} = 8{,}994$. $\xi = -53{,}04$ mm.

Tabelle V.

1. $\frac{\Delta}{2} = 327{,}42$ mm. $t = 16{,}7°$.

	a_1	a_2	a_3	a_4	$a_5 \ldots$	a_9 in mm
Beob.	88,88	125,07	161,45	197,68	234,10	342,84
Berechn.	88,82	125,12	161,42	197,72	234,08	343,02
Fehler	+0,01	−0,05	+0,03	−0,04	+0,07	−0,18

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 36{,}31$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 36{,}27$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_3 = 36{,}31$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_4 = 36{,}29$;

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_5 = 36{,}32$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_9 = 36{,}29$ mm.

$n_{1.17} = 8{,}982$; $n_{2.17} = 8{,}992$; $n_{3.17} = 8{,}982$; $n_{4.17} = 8{,}987$;
$n_{5.17} = 8{,}979$; $n_{9.17} = 8{,}987$;

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 36{,}33$ mm. $n_{r.17} = 8{,}977$. $\xi = -52{,}43$ mm.

2. $\frac{\Delta}{2} = 321{,}05$ mm. $t = 16{,}6°$.

	a_1	a_2	a_3	a_4	$a_5 \ldots$	a_9 in mm
Beob.	88,24	123,86	159,60	195,16	231,00	338,08
Berechn.	88,21	123,89	159,57	195,25	230,93	337,97
Fehler	+0,03	−0,03	+0,03	−0,09	+0,07	+0,11

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 35{,}72$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 35{,}67$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_3 = 35{,}69$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_4 = 35{,}66$;

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_5 = 35{,}69$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_9 = 35{,}69$ mm.

$n_{1.17} = 8{,}963$; $n_{2.17} = 8{,}975$; $n_{3.17} = 8{,}970$; $n_{4.17} = 8{,}978$;
$n_{5.17} = 8{,}970$; $n_{9.17} = 8{,}970$;

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 35{,}68$ mm. $n_{r.17} = 8{,}973$. $\xi = -52{,}53$ mm.

Der maximale Fehler in der Lagebestimmung des ersten Knotens im Wasser ist auf 0,1 mm anzusetzen, was (bei $\Delta/2 = 300$ mm) 0,3 Proz. des Resultates ausmacht. Der Brechungsindex ist daher auch in Ausnahmsfällen aus den absoluten Lagen des ersten Knotens mit einer Genauigkeit von weniger als 1 Proz. immer zu ermitteln. In Wirklichkeit ist aber diese Genauigkeit viel größer, wie das sofort aus den Messungen, welche den dispersionsfreien Teilen des Spektrums angehören, ersichtlich ist (Tab. IV und V, Kurve auf der Fig. 9). Sie ist auf 0,2—0,3 Proz. anzunehmen.

§ 9. Auf die Möglichkeit noch folgender Fehlerquellen, die aber bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln immer zu vermeiden sind, ist ausdrücklich hinzuweisen.

1. Resoniert die Wasserbrücke auf die auffallende Welle, so erscheint beim Übergang durch die Brückenperiode im Spektrum ein „falscher" Streifen; für größere Perioden fällt dabei der Brechungsindex immer größer aus. So war es einmal bei meinen vorläufigen Versuchen, wo ich wegen der sehr ausgesprochenen Brückenresonanz, die ungefähr bei $\frac{\lambda}{2} = 306$ mm eintrat, einen schmalen „falschen" Streifen im Spektrum an der Stelle $\frac{\lambda}{2} = 306$ mm bekam; dabei war der Brechungsindex im dispersionsfreien Gebiete $\frac{\lambda}{2} = 306$ bis 333 mm immer $n_{r,17} = 9{,}025$ anstatt $n_{r,17} = 8{,}974$. Zur Vermeidung der Brückenresonanz benutzte ich eine von Colley empfohlene Form der Brücke (Fig. 3), oder (bei Temperaturmessungen) eine kreisrunde (Fig. 2), die seinen Dimensionen nach auf die einfallende Welle nicht resonieren konnte.

2. Eine ähnliche Wirkung hat auch die Resonanz des Hinterteiles der Drähte, welcher durch die bewegliche Brücke und die hintere Wassergrenze begrenzt ist. Die Fehler, welche durch solche Resonanz in die Messungen hineingebracht werden können, lassen sich z. B. am folgenden, bei meinen Messungen vorgekommenen Falle erläutern.

Bei Bestimmung des Temperaturkoeffizienten für $\frac{\lambda}{2} = 610{,}52$ mm (vgl. unten § 15), wo mit wachsender Temperatur die Wellenlänge im Wasser ebenfalls wächst, ist für eine bestimmte Wellenlänge (für eine bestimmte Temperatur) ein eigenartiger Verlauf der Temperaturkurve beobachtet worden, welcher in der Fig. 7 durch die obenliegende Kurve abgebildet ist. Die Messungen der Halbwellenlängen im Wasser sind aus relativen Knotenlagen gemacht worden, wobei der letzte zu bestimmende Knoten nahe an der Hintergrenze lag. Die Vermutung, daß der beobachtete Knick nicht dem wirklichen Verlauf der Kurve entspricht, sondern durch die Resonanz des Hinterteiles bedingt ist, hat sich bei näherer Prüfung durchaus bestätigt, da die Kurve ihren üblichen Verlauf (Fig. 7 untenliegende Kurve) angenommen hat, sobald die schädliche Resonanz beseitigt wurde. Dies wurde dadurch erreicht, daß hinter der Brücke ein in Fig. 8 abgebildetes Gefäß zwischen den Drähten hineingebracht

wurde, welches einen die Wellen absorbierenden Elektrolyt enthielt (Leitvermögen größer als etwa $150 \cdot 10^{-6}\ \Theta^{-1}$).

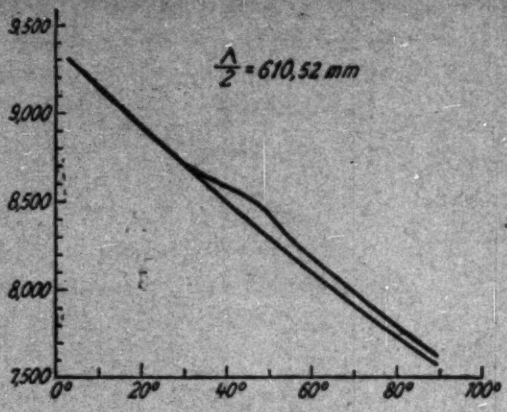


Fig. 7.

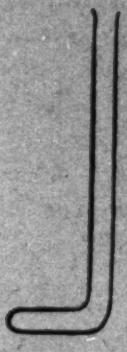


Fig. 8.

§ 10. Der sehr bedeutende Einfluß der Temperatur auf die Erscheinung ist eingehend untersucht und unten beschrieben worden.

An dieser Stelle soll vorläufig folgendes bemerkt werden. Da es sich bei den Messungen von N. Obolensky (a. a. O.) herausgestellt hat, daß inmitten der Dispersionsstreifen dem Temperaturkoeffizient kein bestimmter Wert zukommt (ein Ergebnis, welches durch meine Messungen durchaus bestätigt wurde), so ist man darauf angewiesen, die Messungen innerhalb der Dispersionsstreifen bei möglichst einheitlicher Temperatur auszuführen. Um das Wasser immer auf eine bestimmte Temperatur zu bringen, wurde auf dem Trogboden ein zickzackförmiges Glasrohr, dessen Enden aus der Wanne herausragten, gelegt. Durch dieses Rohr konnte kaltes (4 bis 7°) oder warmes (30 bis 50°) Wasser zirkulieren, wodurch die Temperatur des Wassers gerade auf 17,0° oder auf eine von der letzten sehr wenig abweichende Temperatur gebracht werden konnte. Da die Lufttemperatur im Arbeitszimmer (ein verdunkelter Raum im ersten Geschoß) überhaupt von 17,0° wenig abweichend war, so hielt sich die Wassertemperatur während einer Messung bis auf 0,1 bis 0,2° konstant.

§ 11. Die Resultate der Dispersionsmessungen im elektrischen Spektrum des Wassers im Intervalle von $\frac{\lambda}{2} = 620\ mm$

bis $\frac{\Lambda}{2} = 300$ mm sind graphisch in Fig. 9 dargestellt. Bezeichnen wir durch n_1, n_2, n_5 den aus der *absoluten* Lage des ersten, zweiten, fünften Wasserknotens und durch n_r den aus der *relativen* Lage derselben Knoten berechneten Brechungsindex, so ist hier:

×-Kurve . . . n_1-Kurve,
+-Kurve . . . n_2-Kurve,
•-Kurve . . . n_5-Kurve,
o-Kurve . . . n_r-Kurve.

Die Resultate beweisen es, daß *zwischen* $\frac{\Lambda}{2} = 594$ *bis 333 mm das elektrische Spektrum des Wassers kompliziert gebaut ist und aus einer großen Anzahl enger Dispersionsstreifen besteht.*

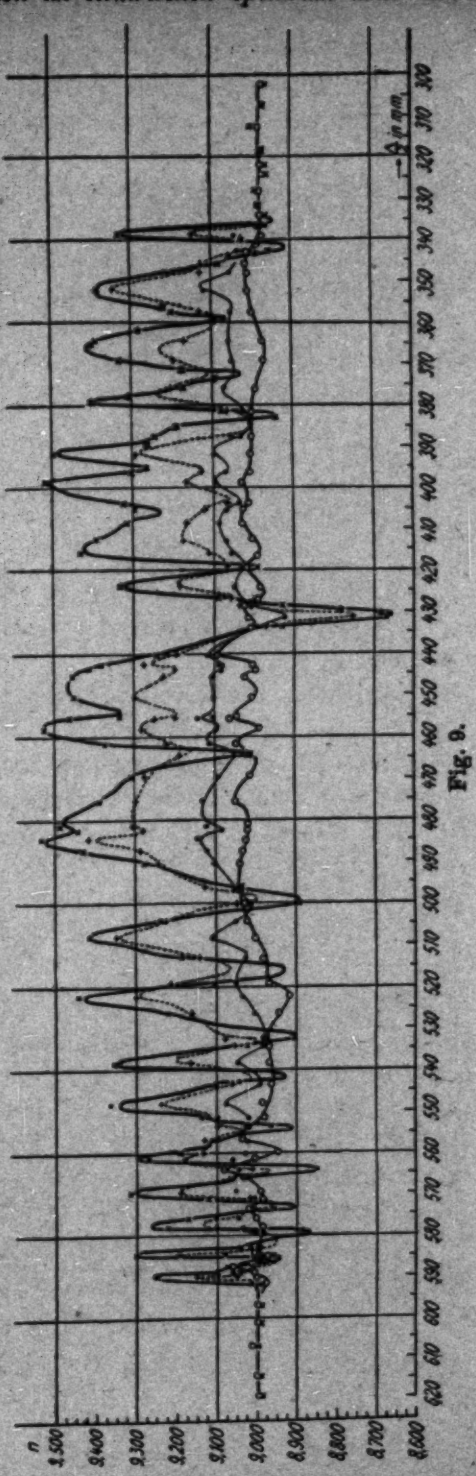


Fig. 9.

Da die hier mitgeteilten Messungen unter richtigen Versuchsbedingungen erhalten wurden, so gestatten sie, einige bestimmtere Schlüsse zu ziehen:

1. Die aus den ersten Knotenlagen im Wasser erhaltenen Dispersionskurven verlaufen am ausgeprägtesten, was in Analogie mit den Messungen von Colley für Äthylalkohol, Benzol usw. auf

den Einfluß der zeitlichen Dämpfung der Wellen zurückzuführen ist.

Die n_r-Kurve verläuft ziemlich flach und hat denselben Charakter wie die von H. Rukop[1]) für kürzere Wellen bestimmte; sie erlaubt zwar, auf das Vorhandensein der Dispersionsstreifen zu schließen, ist aber durchaus nicht imstande, den richtigen Verlauf der Dispersion darzustellen. Bei dieser Gelegenheit soll nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Ermittlung der Dispersion aus den relativen Lagen der Knoten (in Flüssigkeit) innerhalb der Dispersionsstreifen auch in dem Falle unzulässig ist, falls die Abstände zwischen den Knoten in Flüssigkeit untereinander gleich sind. Bei Messungen im *ganzen* hier untersuchten Wellenbereiche lagen in allen Spektralteilen die Knoten in Wasser überhaupt in *gleichen* Abständen voneinander, obgleich die aus den absoluten Knotenlagen berechneten Wellenlängen in Teilen mit vorhandener Dispersion den aus relativen Knotenlagen bestimmten *nicht* gleichkommen. Hierauf bezügliche Beispiele sind in der Tab. VI angeführt (vgl. auch Tab. IV und V).

Tabelle VI.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5 . . .	a_6 in mm
Beob.	84,96	116,80	147,56	178,77	210,05	303,72
Berechn.	85,00	116,27	147,54	178,81	210,08	303,89
Fehler	−0,04	+0,03	+0,02	−0,04	−0,03	−0,17

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 32{,}44$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 31{,}89$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_3 = 31{,}68$ . . . $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_6 = 31{,}40$ mm.

$\frac{\Delta}{2} = 282{,}75$ mm. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 31{,}27$ mm.

	a_1	a_2 . . .	a_3 . . .	a_6 in mm
Beob.	96,60	141,91	277,67	413,66
Berechn.	96,62	141,90	277,74	413,58
Fehler	−0,02	+0,01	−0,07	+0,08

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 43{,}89$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 44{,}60$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_5 = 44{,}99$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_6 = 45{,}12$ mm.

$\frac{\Delta}{2} = 408{,}38$ mm. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 45{,}28$ mm.

	a_1	a_2 . . .	a_4	a_5 in mm
Beob.	118,73	184,58	316,41	382,36
Berechn.	118,70	184,61	316,42	382,34
Fehler	+0,03	−0,03	−0,01	+0,02

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_1 = 65{,}66$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_2 = 65{,}75$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_4 = 65{,}83$; $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_5 = 65{,}86$ mm.

$\frac{\Delta}{2} = 591{,}64$ mm. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_r = 65{,}91$ mm.

1) H. Rukop, Ann. d. Phys. 42. S. 489. 1913.

§ 12. Bei der Betrachtung der Streifenanordnung fällt es auf, daß die Streifen sich in der Richtung der längeren Wellen häufen, um an einer bestimmten Stelle abzubrechen. Ein so gebautes Spektrum wird in der Optik als „Bandenspektrum" bezeichnet. Es lag der Gedanke nahe, zu verfolgen, ob die Gesetzmäßigkeiten, welche im optischen Spektrum wohl bekannt sind, auch im elektrischen Spektrum vielleicht zum Vorschein kommen. Ist nämlich ν die dem Schwerpunkt des Streifens entsprechende Frequenz, A und B gewisse, der gegebenen Serie zugehörige Konstanten und m eine ganze Zahl (0, 1, 2, ...), so sind die Linien (Streifen) oft nach dem Gesetze

$$\nu = A + Bm^2 \tag{1}$$

geordnet.

Ich habe versucht, die im untersuchten Spektralteil gefundenen Streifen nach demselben Gesetze anzuordnen. Zur Berechnung der Konstanten A und B sind nur diejenigen Streifen herangezogen worden, welche deutlich isoliert mit scharf ausgesprochenen Maxima und Minima des Brechungsindex auftreten. Die Mitte zwischen Maximum und Minimum ist als Schwerpunkt des Streifens angenommen worden. In der Tab. VII sind die Streifenschwerpunkte in halben Wellenlängen (erste Kolonne) und in Frequenzen (zweite Kolonne) angegeben. Am besten stimmen die nach der Formel (1) berechneten mit den beobachteten Frequenzen überein, wenn man den ersten Streifen als einen dreifachen, wie es oft in der Optik geschieht, annimmt. Dies vorausgesetzt, berechnen sich die Konstanten A und B zu: $A = 159{,}33 \cdot 10^6$, $B = 0{,}275 \cdot 10^6$.

Die dritte Kolonne in der Tab. VII enthält die mit diesen Konstanten berechneten Streifenlagen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Streifenlagen befriedigend. Wird die Berechnung nach der Formel (1) weiter fortgesetzt, so bekommt man die ungefähre Lage der zwei weiteren Streifen, die sich teilweise überlagern.

Zwischen $\frac{A}{2} = 460$ mm und $\frac{A}{2} = 333$ mm verlieren die Streifen ihren regelmäßigen Verlauf. Sie werden wahrscheinlich durch eine neue Serie überlagert, die gegen $\frac{A}{2} = 460$ mm ihre Kante zu haben scheint.

Tabelle VII.

$\frac{\lambda}{2}$ in mm	$\nu : 10^6$ beob.	$\nu : 10^6$ berechn.	Differenz
		159,33	—
588,0	160,28	159,60	—
		160,43	—
582,5	161,80	161,80	0,00
575,0	163,91	163,73	− 0,18
566,5	166,37	166,20	− 0,17
557,5	169,05	169,28	+ 0,18
545,0	172,93	172,80	− 0,13
534,5	176,33	176,93	+ 0,60
519,2	181,53	181,60	+ 0,07
503,5	187,19	186,83	− 0,36
489,20	—	192,60	—
473,75	—	198,93	—

§ 13. Die oben beschriebenen im elektrischen Spektrum des Wassers beobachteten Dispersionserscheinungen verlangen für deren Erklärung die Zulassung der Existenz in Wasser von Schwingungszentren mit großen Eigenperioden.[1])

Es ist von der größten Bedeutung Anhaltspunkte zu gewinnen, die die *Natur* solcher Schwingungszentren aufzuklären gestatten.

A. R. Colley sieht die assoziierten Moleküle als Dispersionszentren in Flüssigkeiten an, und spricht die Vermutung aus, daß „bestimmte molekulare Umwandlungen im Gebiete des elektrischen Spektrums besonders scharf ihre Abbildung finden müssen".[2])

In einer interessanten Arbeit von F. Eckert[3]) ist aus den Absorptionsmessungen im elektrischen Spektrum einiger Flüssigkeiten ein Schluß gezogen worden, daß die Absorptionszentren am wahrscheinlichsten die Komplexe der assoziierten Moleküle sind.

Zur Erkennung der *Natur* der Dispersionszentren in Flüssigkeiten kann die Untersuchung der Abhängigkeit der Dispersion und Absorption von der Temperatur sehr viel beitragen.[4])

1) Vgl. dazu A. R. Colley, Physik Zeitschr. 10. S. 477. 1909.
2) A. R. Colley, a. a. O.
3) F. Eckert, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. S. 307. 1913.
4) Vgl. auch E. Schrödinger, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. S. 1167. 1913.

Eine solche Untersuchung ist von mir in zwei Richtungen durchgeführt worden.

1. Es ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur für die dispersionsfreien Teile untersucht worden.

2. Es ist der Einfluß der Temperatur auf den Dispersionsverlauf inmitten eines Dispersionsstreifens näher verfolgt worden.

§ 14. Da es geplant war, die Temperatur des Wassers bis an den Siedepunkt zu erhöhen, so waren die früher gebrauchten mit Siegellack gekitteten Wannen nicht mehr verwendbar. Eine Wanne folgender Konstruktion hat sich besonders bewährt.

Durch Biegen eines 2 mm dicken Messingbleches sind die Seitenwände und der Boden der Wanne gebildet worden; als

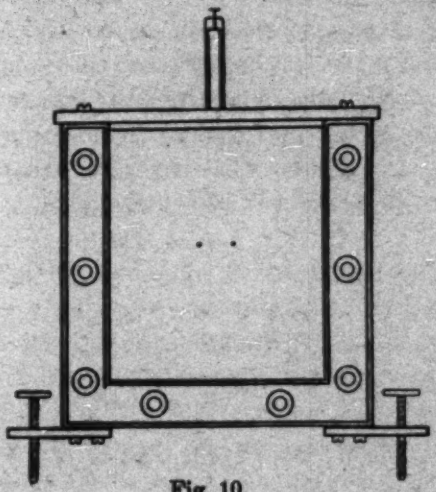


Fig. 10.

Vorder- und Hinterwand dienten zwei Glasscheiben von 1 mm Dicke, die durch je acht Schrauben gegen die Frontflächen der Wanne zugepreßt waren. Damit die Gläser nicht zerspringen, waren dieselben durch Gummistreifen vom Metall abgetrennt. Die Einzelheiten der Konstruktion und das Aussehen der Frontwand ist ohne weiteres aus Fig. 10 ersichtlich. Die Dimensionen der Wanne waren $50{,}5 \times 9{,}7 \times 11{,}2\,\text{cm}^3$. Das Innere der Wanne und der oben befindliche metallische Meßmaßstab wurden versilbert. Im übrigen blieb die Konstruktion die frühere. Als bestes bei höheren Temperaturen verwendbares

Klebemittel (zum Kleben der Löcher, durch welche die Drähte die Vorder- und Hinterwand der Wanne passieren) erwies sich, nach zahlreichen Proben, Gummi (in Benzol gelöst), welches die Erwärmung des Wassers bis 100° vorzüglich aushält. Die Temperaturerhöhung des Wassers geschah jetzt in viel bequemerer Weise: es wurde auf den Trogboden ein verzinnter auf einen Glasrahmen in Zickzacken aufgewickelter Kupferdraht gelegt, durch den von einem Transformator ein ungefähr 80 Amp. starker Strom geschickt werden konnte. Das Wasser wurde gewöhnlich vorläufig in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz bis auf 0° abgekühlt. In die Wanne hineingebracht, hatte es eine Temperatur von 2°; weiter wurde es mit dem Strome erwärmt. Die Messingwände, ebenso wie der Erwärmungsdraht übten auf die Ausbreitung der Wellen bei gegebenen Dimensionen des Troges keinen schädlichen Einfluß aus.[1]) Dagegen, dank der guten Wärmeleitfähigkeit der Wände und der von unten, und zwar von der ganzen Bodenfläche, stattfindenden Erwärmung, hielt sich die Temperatur in allen Schichten sehr konstant. Ein spezieller Umrührer war überflüssig; das Umrühren mit der beweglichen Brücke genügte vollständig. Die Wanne wurde gegen die Wärmeabgabe mit einer dicken Watteschicht von den Seiten umhüllt. Im Temperaturbereiche 2—25° hielt sich die Temperatur während einer Messung bis auf 0,1—0,2° konstant. Bei höheren Temperaturen kühlte sich das Wasser rascher ab; da aber die Erwärmung sehr leicht reguliert werden konnte, so konnte die Wassertemperatur immer auf 0,5° konstant gehalten werden. Die Temperatur wurde an einem in Zehntelgrad geteilten Thermometer abgelesen.

§ 15. Die Resultate der Messungen des Brechungsindex bei verschiedenen Wassertemperaturen im Intervall 2—90° sind graphisch in der Fig. 11 dargestellt. Die Kurven sind aus 16—28 Punkten konstruiert. Die Wellenlängen $\frac{\Lambda}{2} = 610{,}52,\ 330{,}41,\ 327{,}01,\ 315{,}10$ mm gehören den dispersionsfreien Gebieten an; $\frac{\Lambda}{2} = 160{,}48$ mm befindet sich, den Untersuchungen von Colley gemäß, in einem Gebiete mit

1) A. R. Colley, a. a. O.

Dispersion; $\frac{\Delta}{2} = 1240{,}06$ mm gehört einem unbekannten Gebiete an. Es sind überall die Werte von n_r gegeben.

Für $\frac{\Delta}{2} = 160{,}48$ mm ist die n_r-Kurve fast eine Gerade. Will man hier für n_r eine Abhängigkeit von t von der Form

$$n_t = n_{17} - k(t - 17)$$

annehmen, so berechnet sich k zu

$$k = 0{,}0179.$$

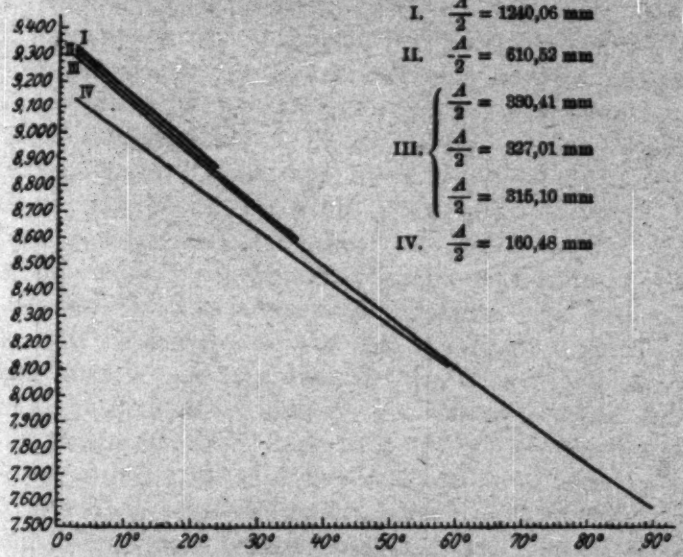


Fig. 11.

Für den Wellenbereich $\frac{\Delta}{2} = 310—330$ mm ist die Abhängigkeit des n_r von t in der Form von

$$n_t = n_{17} - k_1(t - 17) + k_2(t - 17)^2$$

angenommen worden. Dann berechnen sich die Konstanten zu

$$k_1 = 0{,}0214$$
$$k_2 = 0{,}000026.$$

Mit diesen Konstanten lassen sich die Brechungsindizes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur im Intervall von 2—90° mit einer Genauigkeit von 0,1 Proz. wiedergeben.

Betrachtet man den Verlauf der n_r-Kurve für die zwei dispersionsfreien Gebiete (Kurven II und III), so bemerkt man,

daß die Kurve II bis ungefähr 40° höher, als die Kurve III verläuft. Bei höheren Temperaturen fallen beide Kurven zusammen. Vom Standpunkte der Assoziationshypothese kann dieser Umstand in der Weise gedeutet werden, daß bis ungefähr 40° ein Zerfall derjenigen Molekülkomplexe, die die Dispersionserscheinungen im Gebiete von $\frac{\Delta}{2} = 591$ mm bis $\frac{\Delta}{2} = 333$ mm hervorrufen, dauert. Je größer die Molekülkomplexe sind, desto niedriger ist die Temperatur, bei welcher der Zerfall zu erwarten ist. Es müssen, mit anderen Worten, die n_r-Kurven bei einer desto höheren Temperatur zusammenfallen, je kleiner die Wellenlänge ist. Die Erfahrung bestätigt dies, wie es in der Fig. 11 zu sehen ist.

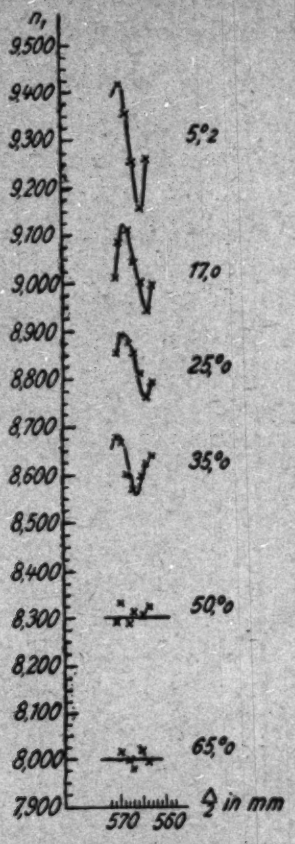


Fig. 12.

§ 16. Die Frage, ob die Dispersionszentren bei einer bestimmten Temperatur wirklich verschwinden, läßt sich nur dadurch beantworten, daß die Ausmessung der Dispersionskurven bei einer Reihe immer wachsender Temperaturen durchgeführt wird. Leider ist die Beantwortung der Frage im vollen Umfange wegen der sehr großen Umständlichkeit der hier angewandten Methode sehr schwierig. Es ist erfreulich, daß A. R. Colley eine neue Methode ausgearbeitet hat[1]), die die Arbeitszeit in hohem Grade erspart. In den wesentlichsten Zügen besteht die Methode darin, daß beiderseits der Brücke A (Fig. 1) zwei kleine Kondensatoren von der in Fig. 4 gezeichneten Form auf die Drähte aufgelegt werden. Durch die Verschiebung des linken Kondensators wird die Wellenlänge des primären Systems CA

1) A. R. Colley, „Eine Methode der genauen Untersuchung der engen Dispersionsstreifen usw." Berichte der Warschauer Univ., 1915.

vergrößert. Durch die Verschiebung des linken Kondensators kann der erste Knoten immer in einer bestimmten Lage gehalten werden. Man braucht dann nur die Kondensatorverschiebungen zu kalibrieren. Ist die Wassergrenze einmal im ersten wahren Knoten eingestellt, so braucht die Wanne während der Durchmessung eines bestimmten (kleinen) Wellenlängenbereiches nicht verschoben zu werden. Nach dieser Methode habe ich das Temperaturverhalten des zwischen $\frac{\lambda}{2} = 571$ mm und $\frac{\lambda}{2} = 563$ mm liegenden Streifens untersucht. Fig. 12 zeigt das Aussehen der Dispersionskurve bei verschiedenen Temperaturen. Bei 50—60° ist der Streifen nicht mehr zu sehen.[1])

In derselben Richtung sind noch folgende Messungen gemacht worden.

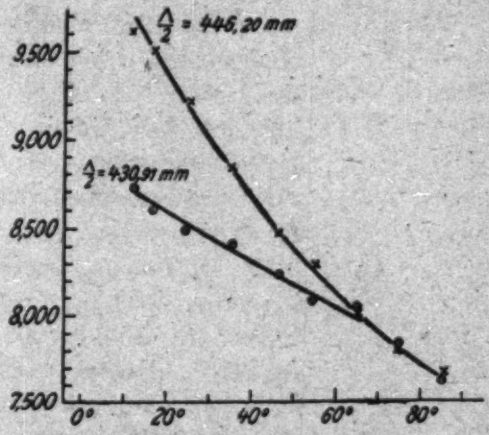


Fig. 13.

Es ist der Verlauf der Temperaturkurven des Brechungsindex (nach der früheren Methode) für $\frac{\lambda}{2} = 446{,}20$ mm und $\frac{\lambda}{2} = 430{,}91$ mm verfolgt worden. Das sind gerade diejenigen Halbwellenlängen, die dem Maximum und Minimum des

1) Infolge der durch die Kondensatoren bedingten Vergrößerung der Dämpfung ist $n_{Max.} - n_{Min.}$ kleiner, als früher (vgl. Fig. 9).

Brechungsindex im sehr tiefen Streifen entsprechen. Die betreffenden, in der Fig. 13 abgebildeten Temperaturkurven zeigen ohne weiteres, daß der Streifen bei ungefähr 65° verschwunden ist. Wünschte man hier vom „Temperaturkoeffizienten" des Brechungsindex zu sprechen, so würde sich dieser (im Temperaturintervall von 12—65°) für $\frac{\lambda}{2} = 446{,}20$ mm zu 0,031 und für $\frac{\lambda}{2} = 430{,}91$ mm zu 0,014 berechnen.

Die oben beschriebenen Ergebnisse lassen sich am ungezwungensten dadurch erklären, *daß die Dispersionszentren, welche durch so große Eigenperioden charakterisiert sind, gewisse, vielleicht sehr kompliziert gebaute Molekularaggregate sind, die mit steigender Temperatur zerfallen.*

§ 17. Zugunsten der Assoziationshypothese sprechen auch die Beobachtungen über die *Absorption* der elektromagnetischen Wellen durch Wasser. Die quantitative Bestimmung der Absorption ist bei der in dieser Untersuchung angewandten Messungsmethode unmöglich. Trotzdem erlauben mir meine Beobachtungen, bezüglich der Absorption ganz bestimmt folgendes zu bemerken.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren konnte ich ebenfalls feststellen, daß die übliche Leitfähigkeit des Wassers auf die Absorption der Wellen nur verschwindend kleinen Einfluß hat. Bei einem Anwachsen der Leitfähigkeit vom Werte $\sigma = 3{,}5—4{,}1 \cdot 10^{-6} \vartheta^{-1}$ (frisch destilliertes Wasser) bis auf $\sigma = 20{,}0 \cdot 10^{-6} \vartheta^{-1}$ (nach 3 Monaten Arbeit) konnten keine Änderungen in den Dispersionserscheinungen und der Größe der Absorption festgestellt werden. Dennoch konnte ich bei meinen Versuchen das Vorhandensein einer Absorption in zuverlässiger Weise konstatieren. Die Größe der Absorption war dabei von der Temperatur besonders deutlich abhängig, und zwar in *entgegengesetztem* Sinne, als es der Fall wäre, falls die Absorption der Wellen von der Leitfähigkeit des Wasser abhinge. Hatte nämlich das Wasser eine Temperatur von etwa 2—6°, so konnte (bei den bei meinen Versuchen vorhandenen Erregungsbedingungen) kaum der sechste Knoten in Wasser beobachtet werden. Je mehr sich das Wasser erwärmte, desto deutlicher traten die entfernten Knoten

auf, bis schließlich beim Überschreiten von 50—60° auch alle entfernten Knoten ebensogut, wie die ersteren, zu beobachten waren. Die „Aufklärungstemperatur" des Wassers trat für kürzere Wellen bei einer höheren Temperatur als für längere auf.

§ 18. Resultate:

1. Es ist das elektrische Wasserspektrum im Wellenlängenbereiche von $\frac{\lambda}{2} = 300$ mm bis $\frac{\lambda}{2} = 620$ mm gemessen worden, wobei auch bei Messungen aus den ersten Knotenlagen in Wasser eine Genauigkeit der Resultate von 0,1 bis 0,2 Proz. erreicht wurde.

2. Zwischen $\frac{\lambda}{2} = 333$ mm und $\frac{\lambda}{2} = 594$ mm weist das Wasserspektrum einen komplizierten Bau auf, und besteht aus einer großen Zahl enger Dispersionsstreifen.

3. Die Streifen scheinen nach dem Gesetz angeordnet zu sein, welches für den Bau des „Bandenspektrums" maßgebend ist.

4. Der von A. R. Colley entdeckte dispersionsfreie Teil ist auch durch diese Messungen bestätigt worden; ein weiterer ähnlicher Teil ist zwischen $\frac{\lambda}{2} = 594$ mm und $\frac{\lambda}{2} = 620$ mm aufgefunden worden.

5. Es ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur in zwei dispersionsfreien Gebieten untersucht und die Temperaturkoeffizienten berechnet worden.

6. Mit steigender Temperatur zeigen die Streifen eine Tendenz, weniger ausgesprochen zu werden, um bei 50—60° zu verschwinden.

7. Die Absorption der Wellen nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab.

8. Die beobachteten Tatsachen lassen sich am ungezwungensten dadurch erklären, daß man die Dispersionszentren als größere Molekülkomplexe ansieht, die mit steigender Temperatur zerfallen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Warschauer Universität verrichtet und lag schon im Jahre 1914 in deutscher Sprache zum Drucke bereit. Jedoch der Weltkrieg—und die auf ihn in Rußland erfolgten Ereignisse verhinderten ihre rechtzeitige Veröffentlichung.

Prof. A. R. Colley, der mich zu dieser Untersuchung angeregt hatte und sich an dem Verlaufe der Arbeit am lebhaftesten interessierte, ist nun jetzt nicht mehr am Leben. Er starb eines entsetzlichen Todes als Opfer des Bürgerkrieges. Es sei mir gestattet, mit ehrfurchtsvoller Dankbarkeit dieses talentvollsten Physikers und meines besten Freundes hier zu gedenken.

Sofia, 25. April 1921.

(Eingegangen 9. Mai 1921.)

2. *Die thermodynamische Theorie der Kapillarität von van der Waals, die Theorie*[1] *der Kapillarschicht von G. Bakker und die theoretische Isotherme von James Thomson;* *von G. Bakker.*

James Thomson verdanken wir die Hypothese, daß die Isotherme innerhalb des Sättigungsgebietes nur scheinbar diskontinuierlich sind. Da aber die Phasen, deren Dichte zwischen ϱ_1 (Flüssigkeitsdichte) und ϱ_2 (Dampfdichte) gelegen sind[2]), als abgesonderte Phasen betrachtet, teilweise metastabil und teilweise labil sind, so hat Thomson noch die weitere Hypothese aufgestellt, daß die fraglichen Zustände auf der komplettierten Isotherme *HGFPK* (Fig. 1) in der Grenz-

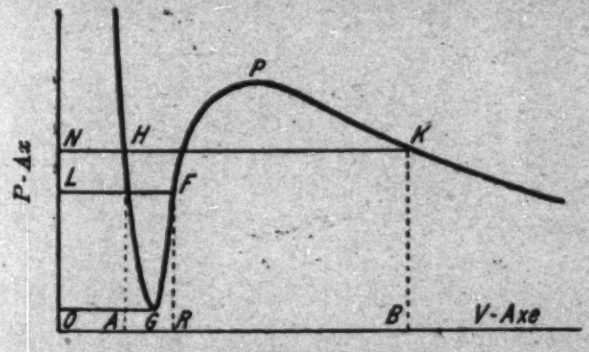


Fig. 1.

schicht zwischen Flüssigkeit und Dampf sich wirklich vorfinden könnten.[3]) In seiner Theorie der Kapillarität hat nun van der Waals gezeigt, daß vermittelst der Mitwirkung der (unendlich vielen) Schichten in nicht homogen equilibrierten

1) Dieser Name ist durch van der Waals nicht glücklich gewählt. Die Arbeit ist vielmehr eine Theorie der Kapillarschicht.

2) Die Dichte ϱ_1 korrespondiert mit dem Punkt *H* und die Dichte ϱ_2 korrespondiert mit dem Punkt *K* in Fig. 1.

3) J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London. **20**. 1. 1871.

Phasen der Kapillarschicht die Dichten zwischen ϱ_1 und ϱ_2 sich wirklich vorfinden können. Van der Waals findet weiter für alle Punkte der Kapillarschicht nur *einen einzigen Druck*, nämlich einen Druck gleichwertig mit dem Dampfdruck.[1]) Will man also nach der Theorie von van der Waals die Zustände in der Kapillarschicht mit der Isotherme in Zusammenhang bringen, so werden diese Zustände nicht durch die Kurve $HGFPK$ (Fig. 1) von James Thomson gegeben, sondern durch die Isobare HK (Fig. 1). Im allgemeinen habe ich aber von den Besprechungen über diese Frage in Enzyklopädien und Handbüchern *nicht* diesen Eindruck bekommen. Vielmehr wird es vorgestellt, als hätte van der Waals die Zustände in der Kapillarschicht (Dichte und Druck) betrachtet, als wären sie durch die Punkte der theoretischen Isotherme von James Thomson (Kurve $HGFPK$ in Fig. 1) gegeben.

Kein Geringerer als Minkowski hat sich in bezug auf diesen Gegenstand getäuscht. In seinem Artikel in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften Bd. V_1 S. 602 bis 608, wo er die Arbeiten von van der Waals und Bakker zusammen behandelt[2]), sagt er[3]): „Nunmehr wird angenommen, daß die Abhängigkeit des p und ϱ und der Temperatur auch in der Übergangsschicht durch eben dieselbe van der Waalssche Formel (35)[4]) wie in den homogenen Phasen dargestellt wird, was freilich mehr an die Macht dieser Formel glauben heißt, als es in ihrer Ableitung eine Stütze fände." Diese letzte Bemerkung wäre zweifellos richtig, *wenn so etwas postuliert wäre*, aber das ist nicht der Fall. Wiederholt wird auf die Bedeutung der Größe p gewiesen. Allerdings wird dieser Druck p, der nichts anderes darstellt als die Ordinaten der theoretischen Isotherme, eingeführt, aber dieser Druck bezieht sich *nicht* auf den Zustand des betrachteten Punktes in der Kapillarschicht selbst. Das Mißverständnis hat folgenden Grund. In der Theorie von van der Waals' wird der

1) A. a. O. § 8.

2) Über die eigne Arbeit von van der Waals' sagt Minkowski fast so gut wie nichts.

3) A. a. O. S. 606, Zeile 22.

4) Nämlich die bekannte Formel:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{oder} \quad p + a\varrho^2 = \frac{RT\varrho}{1-b\varrho}, \quad \text{wo } \varrho = \frac{1}{v}.$$

kinetische Druck, der nur von den Stoßkräften und nicht von Kräften, die ein Wirkungsfeld wie die molekularen Anziehungskräfte haben, abhängt, in einem Punkt der Kapillarschicht als eine Funktion der Dichte und nicht als von deren Gradient abhängig, betrachtet. Der kinetische Druck kann deshalb als gleichwertig mit dem in der homogenen Phase betrachtet werden, da auch in der Kapillarschicht die Stoßkräfte allein den kinetischen Druck verursachen.[1]) Der kinetische Druck kann deshalb durch die Formel $p + a\varrho^2$ dargestellt werden, worin nun p *nichts* anderes ist als der Druck in einer homogenen Phase durch denjenigen Punkt der theoretischen Isotherme dargestellt, *wozu dieselbe Dichte gehört als die Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht.* Der Druck p ist also der Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht nur *zugeordnet* und wird *bloß als Rechnungsfunktion eingeführt.* Wenn deshalb Minkowski a. a. O. sagt: „Wir setzen allgemein $\pi = p + a\varrho^2$ und nennen p den *hydrostatischen* Druck", so ist das nicht richtig gesagt, und wenn er weiter fortfährt: „Nunmehr wird angenommen, daß die Abhängigkeit des p von ϱ und der Temperatur auch in der Übergangsschicht durch eben dieselbe van der Waalssche Formel (35) (vgl. oben) wie in den homogenen Phasen dargestellt wird", so täuscht er sich, denn, wie schon oben bemerkt, werden nach van der Waals die Zustände in den Punkten der Kapillarschicht durch die Isobare dargestellt.

Eine andere Frage ist, daß die Betrachtung von van der Waals unvollständig ist. Heute wissen wir, daß *in jedem Punkt* der Kapillarschicht das Gesetz von Pascal verletzt ist und daß der Zustand in einem Punkt außerhalb durch die Dichte durch *zwei* Drucke p_N und p_T gegeben ist (selbstverständlich bei einer bestimmten Temperatur). p_N ist dem Dampfdruck gleich und wirkt in einer Richtung senkrecht zu den Niveauflächen, während p_T den Druck in der Längsrichtung der Niveauflächen darstellt.[2]) Van der Waals betrachtet nur den Druck p_N; den Druck p_T hat er übersehen. —

1) Diese Auffassung ist eine unmittelbare Folge der Hypothese von van der Waals' über die Entropie in einem Punkt der Kapillarschicht. Vgl. G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 34. S. 174. 1900.

2) Alle Punkte einer Niveaufläche haben dieselben Eigenschaften.

Wenn man von Punkt zu Punkt den Wert vor p_T in der Kapillarschicht untersucht und die Kurve, welche p_T als Funktion von $1/\varrho$ (ϱ = Dichte) darstellt, in das Diagramm der Isotherme einsetzt, so erhält man die punktierte Kurve in Fig. 2[1].) In seinem Lehrbuch der phys. Chemie 2. S. 235 sagt Dr. Karl Jellinek, wenn er die Zustände in den Punkten der Kapillarschicht bespricht: „Jeder Schicht der Kapillarzone entspricht ein Abszissenwert in Fig. 4 (= Fig. 1 in dieser Arbeit) zwischen v_B und v_A. Die Substanz zeigt nun aber in jeder Schicht, wo ihre Temperatur und ihr spezifisches Volumen genau definiert ist, nicht etwa einen einzigen manometrisch meßbaren Druck, sondern nach verschiedenen Richtungen im allgemeinen einen verschiedenen. Senkrecht zur Grenzfläche zeigen alle Schichten den Dampfdruck, parallel zur Grenzfläche aber steigt der Druck, wenn man auf der Abszissenachse von Fig. 4 (= Fig. 1) von v_B nach v_A fortschreitet, wie sich theoretisch zeigen läßt, zunächst zu einem Maximum an, fällt dann bis zum Dampfdruck, sinkt unter diesen Wert hinab, erreicht ein Minimum, das bei genügend tiefer Temperatur stets unter der Abszissenachse liegt (Zug statt Druck) und steigt dann wieder bei v_A bis zum Dampfdruck an. Man bekommt also für die Abhängigkeit des Druckes p_T[2]) von der Schichttiefe[3]) der Kapillarzone eine

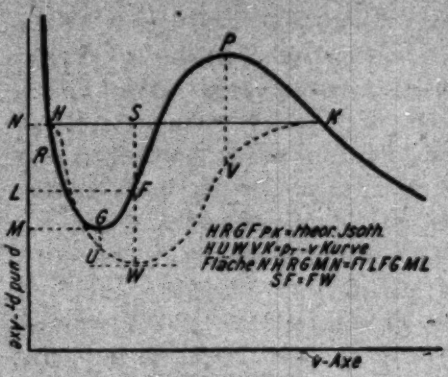


Fig. 2.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. S. 62. 1906 u. 14. S. 618. 1904; Zeitschr. f. phys. Chemie 56. S. 103. 1906.

2) Der Einfachheit halber benutzte ich hier die Schreibweise in meinen Arbeiten.

3) Unter Schichttiefe versteht Jellinek den Abstand eines Punktes der Kapillarschicht bis zu der Grenzfläche der Kapillarschicht an der Seite des Dampfes. In meinen Arbeiten wird der Abstand eines Punktes der Kapillarschicht bis zu der Grenzfläche an der Seite *der Flüssigkeit*

S-Kurve, die aber natürlich nicht genau den gleichen Verlauf wie die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechnete *S*-Linie hat. Man kann also in bezug auf die Richtung parallel zur Grenzfläche sagen, daß die dem Dampf zugewendeten Schichten der Kapillarzone sich als verdichteter Dampf, die der Flüssigkeit zugewendeten Schichten als gedehnte Flüssigkeit darstellen.“ Hierzu bemerke ich: Sei es, daß man den Druck p_T als Funktion von $1/\varrho$ oder als Funktion der Schichttiefe betrachtet, man erhält in beiden Fällen eine Kurve wie die punktierte in Fig. 2.[1]) Auch Jellinek hat sich also getäuscht und jetzt in bezug auf den durch Bakker untersuchten Druck p_T. Aus Obigem geht hervor, daß es nicht gelungen ist, die Zustände in der Kapillarschicht mit dem Isothermenteil *HGPK* (Fig. 1) *in derjenigen Weise* wie James Thomson es sich dachte, in Zusammenhang zu bringen. Wenn aber in einer Theorie, wie die von Maxwell, Rayleigh und von der Waals es *wohl* gelungen war, *auf die besagte Weise* die durch James Thomson vermutete physische Bedeutung der Kurve *HGPK* (Fig. 1) zu finden, so würde man doch *solch eine* Interpretation dieses Teiles der theoretischen Isotherme nicht zu viel Wert beilegen. Die besagten Theorien ersetzen nämlich die Materie der Kapillarschicht durch eine Lamelle *eines stetig ausgebreiteten Agens*. Wenn man nun beachtet, daß die Kapillarschicht, ausgenommen in der Nähe der kritischen Temperatur, nicht mehr als drei bis vier Molekelreihen[2]) stark ist, so hat die Substitution des stetig ausgebreiteten Agens nur allein darum Sinn, weil die Molekel in der Kapillarschicht ebensowenig als die Molekel im Innern der Flüssigkeit oder des Dampfes feste Positionen in bezug aufeinander haben; vielmehr ändern sich ihre Lagen zufolge der Wärmebewegung unaufhörlich auf äußerst komplizierte Weise. (Man denke nur an die Ursache der Brownschen Bewegung.) In *jedem* Punkt der Kapillarschicht kann

---

durch h dargestellt. Man könnte also h die Schichttiefe nennen, aber jetzt in bezug auf die Grenzfläche der Kapillarschicht an der Seite der Flüssigkeit.

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. S. 59. 1906.

2) In der Nähe des Schmelzpunktes höchstens drei. Vgl. Ann. d. Phys. 54. S. 294. 1918.

man deshalb von einer *mittleren* Dichte nach der Zeit sprechen und es ist *diese* Dichte, die durch die Dichte des klassischen stetig ausgebreiteten Agens representiert wird. *Diese* Dichte soll sich nun stetig ändern von der Dichte ϱ_1 der Flüssigkeit bis zu der Dichte ϱ_2 des Dampfes. Es ist aber nicht fraglich, daß im allgemeinen die auf diese Weise erhaltenen Werte von den wirklichen mittleren Werten nach der Zeit verschieden sein können; das Bild, das wir erhalten, bleibt also skizzenhaft. Da der Hauptinhalt der van der Waalsschen Arbeit in der Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der Dichte in einem Punkt der Kapillarschicht und der Schichttiefe dieses Punktes besteht, gilt unsere Bemerkung in hohem Maße für diese Arbeit. Daß Minkowski bei seiner Besprechung der Theorien zur Vermeidung von Diskontinuitäten der Dichte fast so gut wie nichts über die eigne Arbeit von van der Waals sagt, hat hierin seinen Grund.[1]) Alles was Minkowski über diese Arbeit sagt, besteht in dem Folgendem. Auf S. 607 seiner Arbeit sagt er: „Für die vollständige Durchführung des durch hydrodynamische (oder thermodynamische) Prinzipien gelieferten Ansatzes hat sich ein spezielles Kraftgesetz der Kohäsion als hervorragend geeignet erwiesen, das nun hier sogleich zugrunde gelegt werde, nämlich das in (28) angeführte, wobei die Potentialfunktion für zwei Maßeinheiten in einer Entfernung r durch:

$$-k\frac{e^{-cr}}{r}$$

dargestellt wird und k wie c positive Konstanten sind.“[2]) Minkowski fängt nun unmittelbar mit der Behandlung der Arbeit von Bakker an. Allein sagt er noch auf S. 607[3]): „Die der Wellenlinie ($\varrho_A > \varrho > \varrho_B$) (Fig. 1 dieser Arbeit) entsprechenden Kombinationen p, $1/\varrho$[4]) sind für homogene Phasen

1) Ich habe das Vorrecht gehabt, mit Minkowski kurz vor seinem bedauernswerten frühzeitigen Verscheiden über diese Frage zu korrespondieren.

2) Enzyklopädie der mathemat. Wissenschaften V, Art. 17. S. 604.

3) Wie wir schon oben bemerkt haben, war das nicht ganz richtig.

4) Diese Kombinationen p, $1/\varrho$ gibt die Wellenlinie $HGPK$ in Fig. 1 oben. Wie schon oben bemerkt, täuscht sich aber Minkowski hinsichtlich dieser Wellenlinie in bezug auf die Zustände in der Kapillarschicht.

instabil, in der Übergangsschicht findet van der Waals sie nun stabil.“[1]) Trotz der reservierten Stellung von vielen Forschern zu Theorien der Kapillarschicht, wobei zur Vermeidung von Diskontinuitäten die Übergangsschicht durch eine Lamelle eines stetig ausgebreiteten Agens ersetzt wird, bin ich der Meinung, daß dennoch solche Theorien ganz entschieden Daseinsberechtigung haben, denn soll man den detaillierten Untersuchungen über die Zustände der Kapillarschicht von Punkt zu Punkt nicht allzugroßen Wert beilegen, so wird es anders, wenn man die betrachteten Größen über die ganze Dicke der Schicht integriert.‘ Die Grenzen dieser Integralen können nämlich mittels unserer Kenntnis von den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bestimmt werden und auf diese Weise kann ein Mittelwert für die betrachtete Größe gefunden werden. Überdies kann man solch einen Mittelwert bisweilen thermodynamisch kontrollieren. Ein Beispiel hiervon ist der Mittelwert des Druckes in der Längsrichtung der Kapillarschicht. Wenn in einem Punkt der Kapillarschicht dh die Differentiale einer Strecke senkrecht zu den Niveauflächen darstellt, so wird der totale Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht (mit der Breite 1) gegeben durch:

$$\int_1^2 p_T \, dh,$$

worin p_T den Druck in einem Punkt in der Längsrichtung der Niveauflächen darstellt. (Vgl. oben.) Die Indices 1 und 2 geben symbolisch die Grenzen von h bei der Flüssigkeit bzw. den Dampf an. Ist ζ die Dicke der Kapillarschicht, so könnte man deshalb auch schreiben:

$$\int_0^\zeta p_T \, dh.$$

---

1) A. a. O. S. 607. In Fig. 22 (S. 607) ist die Ordinate p_1 in meiner Arbeit durch p_0 angegeben, während p in meiner Arbeit durch p_2 dargestellt wird. In später publizierten Arbeiten benutzte ich resp. p_N und p_T. Weiter bemerke ich, daß Minkowski meine Formel für die Oberflächenspannung (a. a. O. S. 608, Regel 5) nicht ganz richtig schreibt. Rechts ist nämlich der Faktor $\varrho_1 - \varrho_2$ weggefallen.

Der mittlere Druck $\bar{p}_T$ wird also gegeben durch:

$$\bar{p}_T = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_T\,dh.$$

Bakker hat nun diesen Druck $\bar{p}_T$ mit der theoretischen Isotherme in Zusammenhang gebracht. Ist nämlich im Punkt F (Fig. 1 und 2)

Oberfläche $NHGMN$ = Oberfläche $LFGML$

und hat also das thermodynamische Potential in den Punkten H, F und K denselben Wert, so fand er:

$$\bar{p}_T = RF.$$

In bezug auf die letzte Gleichung sei mir eine Bemerkung gestattet, welche ich schon öfters machte, zu wiederholen: die Dicke der Kapillarschicht ist keine Größe, wie eine Wellenlänge des Lichtes, welche scharf angegeben werden kann. Es ist eine Strecke, innerhalb deren die inhomogenen Verhältnisse hervortreten. Nun erhielt ich nach meinen Betrachtungen für eine Strecke, die einzelne Prozente *kleiner* sein sollte als die „Dicke" der Kapillarschicht, den Ausdruck:

$$\frac{15}{16}\frac{H}{p_N - p}\,,^{1})$$

worin H die Oberflächenspannung, p_N den Dampfdruck und p die Ordinate RF des Punkes F in der Fig. 1 darstellen. Es war also angemessen, für die Dicke ζ der Kapillarschicht den Ausdruck:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p}$$

zu nehmen. Andererseits ist streng:

$$H = (p_N - \bar{p}_T)\zeta$$

und deshalb:

$$\bar{p}_T = p = RF.$$

---

1) A. a. O. S. 608, Regel 6 schreibt Minkowski:

$$2x_0 = \frac{15}{16}\frac{^1/_2 H}{p_0 - p_1};$$

$2x_0$ ist die Dicke der Kapillarschicht, welche ich durch ζ dargestellt habe, $^1/_2 H$ ist die Oberflächenspannung, in meiner Arbeit durch H angegeben. Weiter ist $p_0 = p_N$ und $p_1 = p_T = RF$.

Weiter wird gezeigt, daß mit derselben Annäherung das spezifische Volumen [1]) der Kapillarschicht nun gleichzeitig der Abszisse des Punktes F (Fig. 1) gleichgesetzt werden kann. Nennen wir v das spezifische Volumen der Kapillarschicht und v_s der Abszisse des Punktes F, so wird als: $v = v_s$.[2]) Durch Ausdehnung dieser Betrachtungen auf gekrümmte Kapillarschichten, speziall auf die kugelschalenförmigen Kapillarschichten, die alle kugelförmigen Flüssigkeitströpfchen und

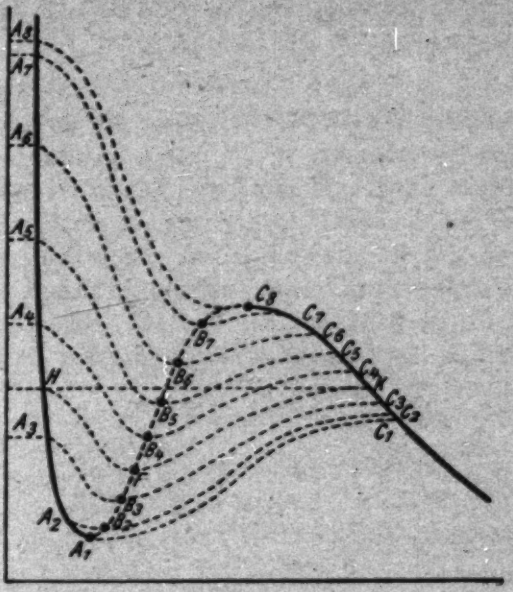


Fig. 3.

kugelförmigen Dampfblasen, die bei der betrachteten Temperatur möglich sind, umhüllen, gelangt man zu dem folgenden Satz: Fig. 3.

Jedes Punktpaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potiential denselben Wert hat, wie A_8 und C_8, A_7 und

1) Volumen pro Einheit der Maße. Die Oberfläche der Kapillarschicht wird also sehr groß.

2) Wenn man p_T betrachtet als den Arbeitsfaktor der auswendigen Arbeit $p_T\,d\,v$ bei isothermischer Krümmungsänderung der Kapillarschicht, so kann man thermodynamisch zeigen, daß $v = v_s$ *eine Folge ist* von $p_T = p$.

C_1 usw., entspricht oberhalb des gradlinigen Stückes HK[1]) der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktpaares eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieses Punktpaares geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit und in dem Dampf. Ebenso entspricht jedes Punktpaar unterhalb des gradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des Punktpaares (wie A_3 und C_3, A_2 und C_2 usw.) eindeutig bestimmt. (In A_3 und C_3 usw. sind wieder die Werte des thermischen Potential gleich.)

Konstruiert man nun weiter in demselben Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen und im zweiten Falle eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den Druck $\bar{p}_T$ bzw. das spezifische Volumen dieser Kapillarschichten darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

Ist für einen Punkt in einer kugelschalenförmigen Kapillarschicht (einschließlich der ebenen) p_N der Druck senkrecht zu den Niveauflächen[2]) und p_T der Druck senkrecht dazu (also in der Längsrichtung der Niveauflächen), so geben die punktierten Linien in Fig. 3 jedesmal für eine kugelschalenförmige Kapillarschicht (einschließlich der ebenen) den Zusammenhang zwischen der halben Summe $\frac{p_N + p_T}{2}$ einerseits und dem reziproken Wert der Dichte $\left(v = \frac{1}{\varrho}\right)$ andererseits oder analytisch:

$$\frac{p_N + p_T}{2} = f\left(\frac{1}{\varrho}\right).$$

---

1) Die Isobare.

2) Diese Flächen sind ersichtlich Flächen konstanter Dichte und, ausgesondert bei der ebenen Kapillarschicht, konzentrische Kugelflächen.

In Fig 4 gibt die Kurve HFK diesen Zusammenhang für die *ebene* Kapillarschicht, während Fig. 5 Bezug hat auf eine kugelschalenförmige Kapillarschicht, die eine Dampfblase um-

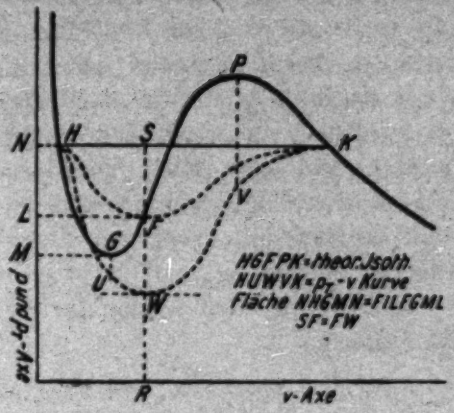


Fig. 4.

hüllt. Auch für die Kapillarschicht eines Flüssigkeitströpfchens habe ich die Kurve studiert. Für die vollständige Durchführung dieser Untersuchung war es notwendig für die Attraktions-

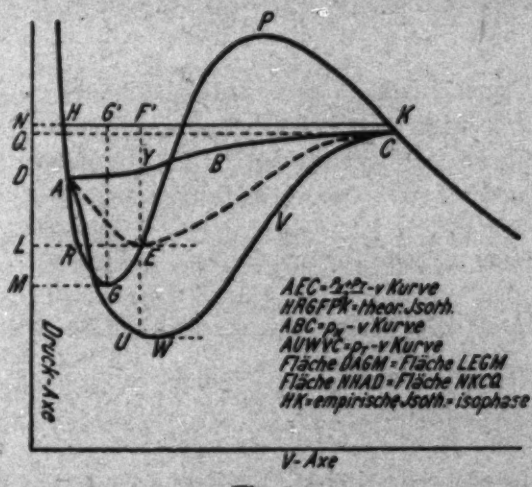


Fig. 5.

kräfte der Kohäsion eine Potentialfunktion einzuführen. Nun hat sich ein spezielles Kraftgesetz als hervorragend geeignet erwiesen, das nun hier sogleich zugrunde gelegt wurde, näm-

lich das Kraftgesetz, wobei die Potentialfunktion für zwei Maßeinheiten in einer Entfernung r durch

$$-f\frac{e^{-qr}}{r}$$

dargestellt wird und f und q positive Konstanten sind. Diese Funktion, welche allen Anforderungen für die Attraktionskräfte der Kapillaritätstheorie genügt,[1]) ist außerdem die *einzige* Potentialfunktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einen äußeren Massepunkt eine stetig abnehmende Funktion des Abstandes zwischen Massepunkt und Kugelzentrum [2]). Ich fand nun, daß die Minima der Kurve:

$$\frac{p_N + p_T}{2} = f\left(\frac{1}{\varrho}\right)$$ [3])

gerade auf dem labilen Teil der theoretischen Isotherme liegen. Diese Eigenschaft war unabhängig von der Form für den thermischen Druck. Wir können den labilen Teil der theoretischen Isotherme deshalb auch folgenderweise interpretieren:

Konstruiert man für alle kugelschalenförmige Kapillarschichten, welche bei der betrachteten Temperatur möglich sind und kugelförmige Flüssigkeitströpfchen oder Dampfblasen umhüllen, die Kurve, welche den Mittelwert $\mathfrak{p} = \frac{p_N + p_T}{2}$ *der Maximal- und Minimaldrucke für irgendeinen Punkt dieser kugelschalenförmigen Kapillarschichten in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Densität darstellt, so bilden die Minima dieser Kurve gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.*

Kamerlingh Onnes und Keesom [4]) fassen den Satz folgenderweise sehr kurz und einfach: „*der Teil c d e* (a. a. O. Fig. 14, S. 665) *oder* $A_1 F C_3$ (in Fig. 3 oben) *ist Ort der Minima der Kurven, die für verschiedene Krümmungen der Kapillar-*

---

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chemie 13. S. 657. 1894 und G. Bakker, Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, Dezember 1899.

2) G. Bakker, ebenda Okt. 1899. Vgl.: Zeitschr. f. phys. Chemie, 89. S. 12. 1914.

3) Man beachte, daß der Druck in einem Punkt der Kapillarschicht abhängig von der Richtung ist; p_N ist der maximale und p_T der minimale Wert des (hydrost.) Druckes in dem betrachteten Punkte.

4) Enzyklopädie der Math. Wissensch. 5. S. 667 u. 668. Fußn. 159.

schicht das Mittel von den Drucken senkrecht und parallel derselben längs einer der beiden koexistierenden homogenen Phasen verbindenden Linien als Funktion von v darstellen.

Zusammenfassung.

1. Die Meinung, daß van der Waals die Zustände in den verschiedenen Punkten der (ebenen) Kapillarschicht als Zustände durch den Teil $HGFPK$ (Fig. 1) der theoretischen Isotherme gegeben, betrachtet hat und daß van der Waals also eine Hypothese von James Thomson bestätigt hätte, beruht auf einem Mißverständnis.

2. Jellinek täuscht sich, wenn er meint, daß die durch Bakker untersuchte Relation zwischen dem Druck p_T in der Längsrichtung der Kapillarschicht und der Schichttiefe durch eine Kurve mit einem Maximum sowohl als mit einem Minimum dargestellt wird. Die besagte Kurve hat zwar ein Minimum aber kein Maximum.

3. Nicht wie James Thomson es sich dachte, sondern auf andere Weise können die Zustände der Kapillarschicht mit denen des labilen Teiles der theoretischen Isotherme verknüpft werden. Nicht die Zustände *in den verschiedenen* Punkten einer *einzigen* Kapillarschicht, sondern die Zustände *aller* kugelschalenförmigen Kapillarschichten, die bei der betrachteten Temperatur möglich sind, sollen in Betracht gezogen werden.

(Eingegangen 11. Mai 1921.)

8. *Messung von Thomsoneffekten bei niederen Temperaturen;*
von G. Borelius und F. Gunneson.

§ 1. Meßmethode.

Die vorliegenden Messungen an Thomsoneffekten zwischen etwa 100° und 400° absolut sind nach einer neulichst von Borelius[1]) angegebenen Methode ausgeführt worden. Die Methode ist für tiefe Temperaturen besonders geeignet und war schon für Messungen an Kupfer benutzt worden.

Die Methode bezieht sich auf den thermischen Gleichgewichtszustand an einem stromdurchflossenen Drahte. Das Resultat der mathematischen Berechnung dieses Zustandes soll hier ohne Herleitung nochmals wiedergegeben werden, und zwar in geschlossener Form, weil die in der zitierten Arbeit angeführten abgebrochenen Serienentwicklungen nur beschränkte Gültigkeit haben.

Bei der Berechnung ist in naher Übereinstimmung mit den für die Metalle gegebenen und experimentell erreichbaren Verhältnissen vorausgesetzt worden: daß die Temperatur der Drahtenden konstant und gleich der Temperatur der dem Drahte gleichmäßig umgebenden Wände ist, daß bei der Erwärmung des Drahtes durch den Strom äußere Wärmeabgabe und Widerstand pro Längeneinheit des Drahtes proportional mit der Temperaturerhöhung anwächst, und daß die innere Wärmeleitfähigkeit als konstant angesehen werden kann. Es läßt sich dann der Zusammenhang zwischen Thomsoneffekt und der von ihm hervorgebrachten Temperaturänderung am Drahte, die bei der Stromumkehrung doppelt erscheint, für einen beliebigen Punkt des Drahtes berechnen. Wir benutzen die folgenden Bezeichnungen:

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 63. S. 845. 1920.

T Temperatur der Umgebung und der Drahtenden,
t von der Joulewärme hervorgebrachte Temperaturerhöhung,
τ vom Thomsoneffekt herrührende Temperaturänderung,
s Stromstärke in Ampere,
q Drahtquerschnitt in cm^2,
$2l$ Drahtlänge in cm,
y Abstand eines beliebigen Punktes von der Drahtmitte,
$\eta = \frac{y}{l}$,
λ Wärmeleitfähigkeit in Watt/cm · Grad,
ϱ spezifischer Widerstand bei der Temperatur T in Ohm · cm,
k Wärmeabgabe nach außen pro Längeneinheit des Drahtes und Grad Temperaturerhöhung in Watt,
$z^2 = \frac{k\,l^2}{\lambda\,q} - \frac{d\varrho}{dt}\frac{s^2 l^2}{\lambda q^2}$,
σ Thomsonwärme in Volt/Grad.

Für die Thomsonwärme ergibt sich, wenn τ und t an demselben beliebigen Punkte des Drahtes gemessen werden,

$$\sigma = \frac{\lambda}{s}\,\frac{\tau}{t}\,\frac{3q}{y}\cdot\Phi. \tag{1}$$

Φ ist Funktion ausschließlich von z und η. Für $z = 0$ ist $\Phi = 1$. Für $z^2 < 0$ $(z = i|z|)$ ist

$$\Phi = \frac{2}{3}\,\frac{\dfrac{\cos|\eta z|}{\cos|z|} - 1}{\dfrac{\cos|\eta z|}{\cos|z|} - \dfrac{\sin|\eta z|}{\eta\sin|z|}} \tag{1'}$$

und für $z^2 > 0$ ist

$$\Phi = \frac{2}{3}\,\frac{1 - \dfrac{\cosh\eta z}{\cosh z}}{\dfrac{\cosh\eta z}{\cosh z} - \dfrac{\sinh\eta z}{\eta\sinh z}} = \frac{2}{3}\,\frac{\dfrac{\operatorname{cosam}\eta z}{\operatorname{cosam} z} - 1}{\dfrac{\operatorname{sinam}\eta z}{\eta\operatorname{sinam} z} - 1}. \tag{1''}$$

In (1) sind s, τ, t, q und η aus dem Experiment zu erhalten. Für λ liegen bei mehreren Metallen schon gute Bestimmungen vor. Etwas schwierig ist es dagegen, eine hinreichend genaue Schätzung von Φ zu erzielen, jedenfalls wenn die Wärmeabgabe (k) nach außen bedeutend ist. Φ kann vielleicht am einfachsten aus der gemessenen Temperaturerhöhung t berechnet werden, die in der Form geschrieben werden kann

$$t = \frac{\varrho\, s^2 l^2 (1-\eta^2)}{2\lambda q^2}\cdot\Psi. \tag{2}$$

Die hieraus berechnete Größe Ψ ist nämlich ebenso wie Φ eine Funktion ausschließlich von z und η, so daß Φ aus Ψ berechnet werden kann. Für $z = 0$ ist $\Psi = 1$, für $z^2 < 0$ ist

$$(2') \qquad \Psi = 2\,\frac{1 - \dfrac{\cos|\eta z|}{\cos|z|}}{z^2(1-\eta^2)}$$

und für $z^2 > 0$ ist

$$(2'') \qquad \Psi = 2\,\frac{1 - \dfrac{\cosh \eta z}{\cosh z}}{z^2(1-\eta^2)} = 2\,\frac{1 - \dfrac{\operatorname{cosam} z}{\operatorname{cosam} \eta z}}{z^2(1-\eta^2)}\,.$$

Die Bestimmung von Φ aus Ψ läßt sich am einfachsten graphisch ausführen. In Fig. 1 sind für $\eta = \frac{1}{\sqrt{8}}$, für welchen Wert τ ein Maximum ist. Φ und Ψ als Funktion von z aufgezeichnet. Man sieht daraus, daß wenn man z. B. einen Fehler in Φ von höchstens 5 Proz. zuläßt, es genügt, Ψ einfach gleich 1 zu setzen, sobald etwa $0{,}85 < \Psi < 1{,}15$ ist. Bei unseren Messungen liegt Ψ nur im Ausnahmefalle, bei den höchsten Temperaturen und den schlechtesten Leitern, wo unser Vakuum nicht ausreicht hat, um k genügend klein bei der Seite von λ zu halten, Ψ bei oder außerhalb dieser Grenzen. Nur in diesen Fällen haben wir Φ von 1 verschiedene, aus den Kurven der Fig, 1 erhaltene Werte gegeben.

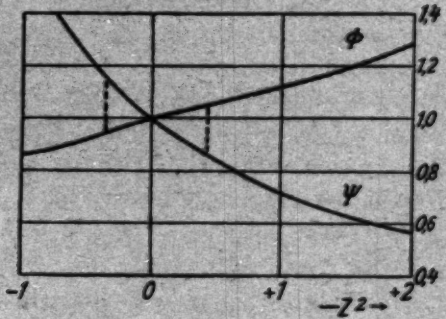


Fig. 1.

§ 2. Meßanordnung.

Wie aus den Überlegungen des vorigen Abschnittes hervorgeht, ist es vorteilhaft, die äußere Wärmeleitung ziemlich klein zu halten. Dies wird wohl am besten im Vakuum erreicht. Bei den erwähnten Messungen, die der eine von uns[1]) früher nach der vorliegenden Methode ausgeführt hat, war die An-

1) G. Borelius, a. a. O.

ordnung versucht, daß die zentralen Teile sich in einem evakuierten Glasgefäß befanden, das außen von dem Temperaturbade umgeben war. Trotz federnder Anlegung der inneren Teile an der Glaswand, war es aber bei dieser Anordnung nicht zu vermeiden, daß durch die bedeutende Joulewärme, die bei der Messung notwendig zugeführt werden muß, bei gutem Vakuum die Apparattemperatur hoch über die des Bades anstieg. Die Messungen mußten deshalb bei mäßigem Vakuum ausgeführt werden und die Korrektion wurde wegen der äußeren Wärmeleitung beträchtlich und etwas unsicher.

Dieser Übelstand ist jetzt durch die folgende Anordnung (Fig. 2) vermieden. Die Badflüssigkeit wird zentral durch ein langes dünnwandiges Messingrohr direkt in Berührung mit den Metallteilen gebracht, denen eine konstante Temperatur zu geben ist. Die inneren Teile sind dann, wie die Figur zeigt, von einem metallischen Vakuumgefäß umgeben, so daß das Vakuum zu der Konstanthaltung der Temperatur beiträgt. Das Messingrohr ist oben mit einer Mutteranordnung befestigt. Diese und die Durchführungen der Drähte werden mit Pizein gedichtet. Als Vakuumprüfer dient ein kleines Geißlerrohr.

Das Vakuum wurde durch eine rotierende Quecksilberpumpe mit einer Gerykpumpe als Vorpumpe hergestellt. Ein zwischen Pumpe und Apparat eingesetztes Kühlrohr wurde im allgemeinen bei 0° gehalten.

Um die zugeführte Joulewärme schnell zu verteilen und abzuleiten, sind die inneren Teile aus Kupfer und haben eine bedeutende Wärmekapazität. Doch genügen zwei Liter flüssige Luft sehr gut, um die Temperatur des Apparates herunterzubringen und mehrere Stunden lang konstant zu halten.

Die Konstruktion der inneren Teile geht aus der Fig. 3 näher hervor. Das dünnwandige Messingrohr setzt in eine Ausbohrung eines Kupferzylinders von 5 cm äußeren Diameter fort. Am Zylinder ist unten mit vier Schrauben eine angeschliffene Kupferscheibe befestigt, an welcher der Meßdraht und die Zuleitungsanordnungen befestigt werden. Der Meßdraht wird nach oben und außen durch einen am Zylinder angelöteten Deckel thermisch geschützt.

Die Enden des zu messenden Drahtes werden zu zwei Kontaktanordnungen angemacht, die von der Kupferscheibe mit

Glimmer dünn isoliert sind. Um die Wirkung der an den Drahtenden entwickelten Peltierwärme ganz auszuschalten, wird der Draht noch an zwei an der Scheibe angelötete Kupferblöcke mit dünner Glimmerisolierung angeklemmt.

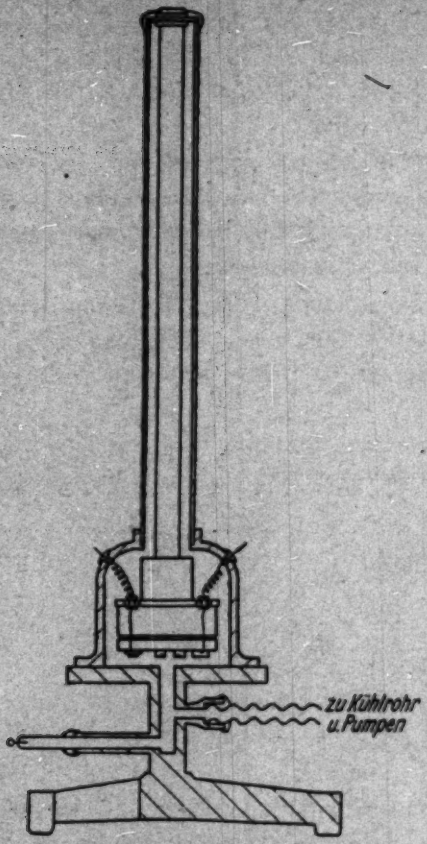


Fig. 2.

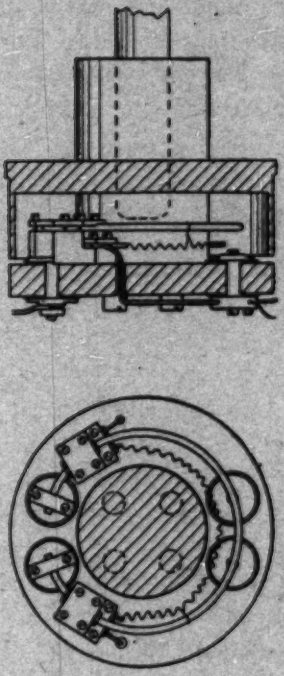


Fig. 3.

Das Thermoelement besteht aus 0,15 mm Kupfer- und 0,30 mm Konstantandrähten. Sie sind zueinander und zu einer um den Meßdraht gewundenen dünnen Kupferdrahtschleife gelötet. Die Schleife selbst wird am besten ohne Löten mit etwas Emaillelack befestigt. Die Enden des Thermoelementes sind zu zwei dickeren Kupferdrähten befestigt, die zu den Kupferblöcken isoliert angeklemmt sind und von dort aus durch Löcher in der Scheibe zu zwei Klemmschrauben an der Unterseite gehen.

Die Leitungen für Stromzuführung und zum Thermoelement kommen durch Löcher in die Vakuumglocke hinein und werden zuerst zwecks Steuerung und Wärmeausgleich an den Rand des Kupferdeckels isoliert angeklemmt, ehe sie an die Kontaktschrauben unten anlangen. Parallel mit der einen kupfernen Zuleitung zum Thermoelemente liegt ein Konstantandraht, der zusammen mit dem Kupferdraht ein Thermoelement für die Messung der Apparattemperatur bildet.

Wenn ein neuer Draht eingesetzt werden soll, ist das Vakuumgefäß vom Tisch abzunehmen, die Zuleitungen von den Kontaktschrauben zu lösen und die Kupferscheibe nach Entfernung der vier Schrauben auszunehmen.

Fig. 4 zeigt das Schaltungsschema. Der Heizstrom wird von der Akkumulatorenbatterie über zwei nacheinander gekoppelten Stromwendern zugeführt. Diese Vorsichtsmaßregel

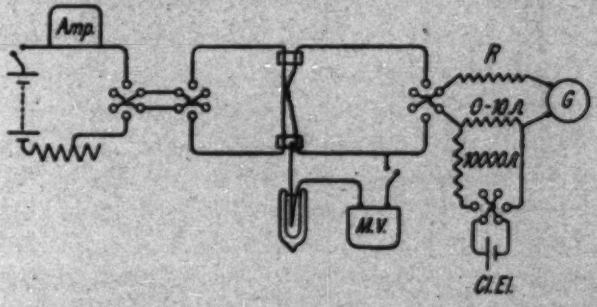


Fig. 4.

ermöglicht einen durch Widerstandsverschiedenheit in den beiden Stromrichtungen des einen Stromwenders hervorgerufenen Fehler, durch Mittelbildung über beiden Richtungen des anderen zu eliminieren.

Die Messungen der Temperaturänderungen am Drahte werden mit dem Drehspulengalvanometer G vorgenommen, dessen Empfindlichkeit bei dem benutzten Skalenabstand etwa 10^{-8} Ampere pro Skalenmm. betrug. Die Voltempfindlichkeit wird mit dem Widerstande R reguliert. Bei der Messung der ganzen Temperaturerhöhung t wird die Voltempfindlichkeit durch Einschaltung eines bedeutenden Widerstandes R von etwa 500 Ohm herabgesetzt. Bei der Messung der kleinen Thomsonwirkung τ

wird R ausgeschaltet und der größte Teil der von t herrührenden Thermokraft mit dem nebengeschlossenen Clarkelemente kompensiert. Das Clarkelement dient auch zur Bestimmung der Voltempfindlichkeit unter den verschiedenen Bedingungen. Diese betrug im Maximum etwa $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ Volt pro Skalenmm.

Die Temperatur des Apparates wird mit dem Kupfer-Konstantanelemente gemessen, dessen eine Lötstelle in Eis gehalten wird. Die thermoelektromotorische Kraft wird an einem Millivoltmeter abgelesen. Das Thermoelement war durch Vergleich mit einem an der Reichsanstalt kontrollierten Thermometer kalibriert worden (Fig. 4).

§ 3. Die Messungen.

Die Messungen wurden zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der des Wasserdampfes vorgenommen. Konstante oder nahe konstante Temperaturen wurden mit Hilfe flüssiger Luft, Kohlensäureschnee, Eis, Wasser von Zimmertemperatur und Wasserdampf erhalten. Die Kühlmittel wurden in das Messingrohr des Apparates eingeführt; der Wasserdampf wurde durch einen darin eingeschobenen Metallzylinder gesandt. Bei den zwischenliegenden Temperaturen wurden die Messungen unter langsamem Gang der Temperatur ausgeführt. Um die Temperatursteigerung bei tiefen Temperaturen zu verzögern, wurde die Wärmekapazität des Apparates durch einen im Rohre eingeführten Bleiblock vergrößert. Die Temperatur stieg von $-180°$ bis $-100°$ in etwa 3 Stunden und weiter von $-100°$ bis $0°$ in etwa 7 Stunden.

Bei Messung mit konstanter Temperatur wurden jedesmal zwei Messungsserien ausgeführt, die eine mit dem ersten Stromwender in $+$ Lage, die andere in $-$ Lage. Jede Serie bestand aus 15 Ablesungen, d. h. 14 Kommutierungen an dem zweiten Stromwender. Sie gaben fast immer gute Übereinstimmung. Jeder Mittelwert ist somit über 28 Einzelwerte gebildet. Bei Messung unter Gang konnte nicht immer die Serie so groß werden, weil der Galvanometer schon nach einer kürzeren Serie über die ganze Skala hinauslief, so daß ein neuer Kompensationswiderstand eingesetzt werden mußte, und eine neue Serie anfangen. Der erste Stromwender lag bei

diesen Serien abwechselnd in + und — Lage, und die später angegebenen Resultate sind Mittelwerte aus je zwei nacheinander folgenden Serien.

Die Zeit zwischen zwei Ablesungen und Kommutierungen war bei den besten Leitern Cu, Ag, Au und Al 2 Minuten, bei den übrigen 3 Minuten. Wir überzeugten uns durch Serien mit längeren Zeiten, daß der Ausschlag dabei nicht wesentlich anstieg.

Trotzdem der Gang zwischen zwei Ablesungen besonders bei tiefen Temperaturen oft mehrere Skalenzentimeter betrug, war es im allgemeinen so regelmäßig, daß die Einzelwerte des Stromumkehrungseffektes (aus drei Ablesungen berechnet) bis auf einige Zehntelmillimeter übereinstimmten. Serien, wo der Gang wegen Schwankungen in der Stromstärke, im Vakuum, in der Zimmertemperatur usw. etwas unregelmäßig war, wurden am besten graphisch ausgewertet.

Die freie Länge der Meßdrähte in dem Apparate betrug etwa 17 cm. Die Dicke der Drähte wurde so gewählt, daß mit der maximalen Stromstärke 10 Ampere eine Temperaturerhöhung der Drahtmitte von 30 bis 50° bei mittleren Temperaturen erreicht wurde. Wegen der Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur wurde die Temperaturerhöhung des Drahtes bei den tiefen Temperaturen kleiner und dadurch die Empfindlichkeit bei der Messung des Thomsoneffektes entsprechend herabgesetzt.

§ 4. Fehlerquellen.

Der eine von uns hat schon gezeigt, daß die Peltierwärme eine äußerst gefährliche und früher sicher unterschätzte Fehlerquelle bei den Messungen des Thomsoneffektes ausmacht. Wir sind deshalb auf diesen Punkt besonders aufmerksam gewesen. Störende Peltierwirkungen können teils an den Drahtenden auftreten, teils im Innern des Drahtes, sobald dessen Teile durch mechanische oder thermische Behandlung etwas verschieden sind. Die Peltierwirkungen an den Drahtenden sind wohl hier durch die Art der Befestigung der Drähte ausgeschaltet worden. Die Gefahr für Strukturverschiedenheiten zufolge ungleicher Erwärmung der Drahtteile ist bei der vor-

liegenden Methode viel kleiner als bei der früher meist benutzten Stabmethode, weil das Temperaturgefälle hier nur einige Zehner Grad ist, während es früher oft mehrere hundert Grad betrug. Der wichtigste Vorteil unserer Methode ist aber, daß durch die Proportionalität der gemessenen Thomsonwirkung mit der dritten Potenz der Stromstärke diese Wirkung von der mit der Stromstärke proportionalen Peltierwirkung getrennt werden kann.

Um die Peltierwirkungen nachzuspüren, haben wir oft nach der eigentlichen Messung mit einer Stromstärke von 7 bis 10 Ampere noch eine Kontrollmessung mit etwa halb so großer Stromstärke vorgenommen. Die Resultate dieser Prüfungen sind in der Tab. 1 zu sehen. Die Tabelle enthält zuerst die bei der kleineren Stromstärke direkt observierten Ausschläge in Millimetern, dann die entsprechenden Werte, wie sie sich aus den etwa achtmal größeren Ausschlägen bei den größeren Stromstärken gemäß der Proportionalität mit der dritten Potenz derselben berechnen lassen. Bei dieser Berechnung ist auch auf die in beiden Fällen verschiedenen Widerstandserhöhungen und Galvanometerempfindlichkeiten Rücksicht genommen worden. Die dritte Kolumne enthält die Differenzen der observierten und berechneten Werte. Angenommen, daß diese Differenzen von Peltierwärme herrühren, können wir wegen der Proportionalität der Peltierwirkung mit der Stromstärke deren Einfluß auf dem gemessenen Thomsoneffekte leicht berechnen. Der prozentuale Einfluß ist in der letzten Kolumne eingetragen. Insofern diese Zahlen durch zufällige Fehler entstanden sind, erscheinen sie hier etwa doppelt so groß. Bei Cu 2, Ag 2, Au, Zn 2 und Pb 2 liegen die Differenzen innerhalb der Grenzen der zufälligen Fehler oder nahe dabei. Bei Cu 1 und Ag 1 sind die Abweichungen dagegen beträchtlich. Sie sind dadurch entstanden, daß wir versucht hatten das Thermoelement an dem Drahte anzulöten. Die Prüfung lehrt aber, daß die Erwärmung beim Löten genügt hat, um den thermoelektrischen Zustand des Drahtes beträchtlich zu verändern. Man sieht, wie äußerst gefährlich kleine Strukturverschiedenheiten bei der Messung des Thomsoneffektes wirken können. Die übrigen Meßresultate für Cu 1 und Ag 1 wurden nach dieser Prüfung verworfen und neue Messungen an Cu 2 und Ag 2 vor-

genommen. In der Tat erhielten wir dabei Werte, die von den früheren in der berechneten Weise abweichen.

Tabelle 1.

Probe	Δ obs.	Δ ber.	Diff. Δ	Fehler in σ %
Cu 1 bei 0°	1,58	1,10	0,48	10
Cu 2 „ 20°	2,47	2,51	0,04	1
Ag 1 „ 100°	1,61	0,76	0,85	25
Ag 2 „ 20°	1,11	1,15	0,04	1
Au „ 20°	1,49	1,33	0,16	8
Zn „ 20°	2,24	2,01	0,23	3
Pb „ 0°	0,49	0,52	0,03	2

Bei Zn, Cd, Sn und Pb, die besonders große Ausdehnungskoeffizienten haben, trat bei der Abkühlung des Apparates eine störende Erscheinung hervor. Die Drähte zogen sich schneller zusammen als die Schrauben, die sie an den Kupferblöcken anklemmten. Der Druck wurde dadurch kleiner und die Wärmeleitung durch das Glimmer hindurch viel schlechter. Dies wirkt nun, als ob der Draht mit sinkender Temperatur verlängert wird, so daß die von einem konstanten Strome hervorgebrachte Temperaturerhöhung nicht wie sonst proportional dem Verhältnis von spezifischem Widerstand und Wärmeleitfähigkeit abnimmt, sondern langsamer. Wenn aber diese Einwirkung mit einer gleichmäßigen Verlängerung des Drahtes äquivalent ist, hat sie glücklicherweise keinen wesentlichen Einfluß auf den nach (1) berechneten Thomsoneffekt. In diesem Ausdruck geht nämlich, abgesehen von der Größe Φ, die im allgemeinen zu 1 zu setzen ist, nur den Abstand des Thermoelementes von der Mitte des Drahtes ein, und dieser wird ja unter den gemachten Voraussetzungen nicht geändert. Diese Auffassung scheint nun auch durch Messungen bei Zimmertemperatur vor und nach einer Erwärmung auf 100° gestützt zu werden. Allerdings bringt diese Erscheinung für die Messungen an den genannten Metallen bei tiefen Temperaturen eine gewisse Unsicherheit mit. Wir haben sie dadurch zu beseitigen versucht, daß wir unter den Schrauben kräftige Uhrfederstücke eingesetzt haben, aber ohne Erfolg.

Eine weitere Fehlerquelle steckt natürlich darin, daß die Voraussetzungen, die der mathematischen Ableitung des Ausdruckes (1) zugrunde gelegt worden sind, nicht immer ganz zutreffen. Jedenfalls können die zumal bedeutenden Abweichungen von den Resultaten früherer Forscher, die wir gefunden haben, nicht in dieser Weise erklärt werden, und wir haben eine Stütze unserer Werte darin gefunden, daß eine verbesserte Übereinstimmung mit der von der Thomsonschen Theorie geforderten Beziehung zwischen Thomsonwärme und Thermokraft erhalten worden ist. Zu einer genauen Prüfung dieser Übereinstimmung wären zwar Thermokraftmessungen an denselben Drähten nötig, und solche sind nicht ausgeführt worden. Eine ungefähre Prüfung ist aber vorgenommen mit Hilfe der Thermokraftmessungen von Wietzel[1]), die an ziemlich gleichwertigem Material ausgeführt worden sind. Nur bei Zink haben wir wesentliche Abweichungen gefunden. Dies kann aber nicht verwundern, da wir den Thomsoneffekt des Zinks außerordentlich stark von der Vorbehandlung der Drähte abhängig gefunden haben.

Eine weitere Unsicherheit entsteht dadurch, daß die Wärmeleitfähigkeitswerte, die wir für die Berechnung des Thomsoneffektes brauchen und die wir den Arbeiten anderer Forscher entnommen haben, nicht immer an ganz vergleichbarem Material bestimmt worden sind.

§ 5. Meßresultate.

Wir geben im folgenden die Resultate unserer Messungen mit der Hilfe von Tabellen und Figuren wieder. Wir haben die zu einer Gruppe des periodischen Systems gehörigen Metalle in einer Figur zusammengestellt um die ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten in bezug auf das periodische System, die hier vorhanden sind, sogleich hervorzuheben.

Kupfer.

Wie schon erwähnt, hat der eine von uns schon früher den Thomsoneffekt von Kupfer an einem Leitungsdrahte guter Reinheit untersucht. Bei dieser Messung war aber die experimentelle Anordnung weniger befriedigend als jetzt, und be-

1) G. Wietzel, Diss. Berlin 1913.

sonders war der etwas unsicheren Korrektion wegen äußere Wärmeleitung und Widerstandserhöhung größer. Es war deshalb von Interesse, dieselbe Kupfersorte nochmals zu messen, und dies ist jetzt bei Zimmertemperatur gemacht worden. Der Draht, von Max Sieverts Kabelwerken in Stockholm bezogen, ist durch den spezifischen Widerstand $1{,}695 \cdot 10^{-6}$ bei 18° charakterisiert. Die Wärmeleitfähigkeit ist aus Messungen von Meißner[1]) an zwei Kupfersorten mit Hilfe der Widerstandswerte interpoliert worden. Der jetzt bei Cu 2 erhaltene Wert des Thomsoneffektes $\sigma = 1{,}78 \cdot 10^{-6}$ bei 318° stimmt mit dem aus den früheren Messungen interpolierten etwa $1{,}74 \cdot 10^{-6}$ innerhalb den Versuchsfehlern gut überein und wir haben es deshalb nicht nötig gefunden, die Messungen bei höheren und tieferen Temperaturen zu wiederholen. In Fig. 5 werden die früheren Resultate nochmals wiedergegeben.

Tabelle 2.

Cu 2.

$2l = 17{,}60$ $\quad x = 3{,}93$ $\quad q = 0{,}497$

T Cels.	$T + \bar{t}$ abs.	λ	σ
+ 25	312	3,89	+ 1,78

($2l$ ist die freie Länge des Drahtes in cm., x Abstand des Thermoelementes vom nächsten Ende, q Querschnitt hier in mm², T Apparattemperatur in Celsiusgrade, $T+\bar{t}$ mittlere absolute Temperatur des Drahtes, λ Wärmeleitfähigkeit in Watt/cm.-Grad und σ Thomsoneffekt in Volt$\cdot 10^{-6}$ pro Grad.)

Silber.

Das Ausgangsmaterial war 1 mm-Draht, von Kahlbaum in Berlin bezogen. Aus Angaben in der Literatur über die gewöhnliche Reinheit des käuflichen reinen Silbers wird es wahrscheinlich, daß dieses Silber in die dritte Reinigungsstufe kommt. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit haben wir einer Untersuchung von Lees[2]) entnommen.

1) W. Meißner, Ann. d. Phys. 47. S. 1001. 1915.
2) C. Lees, Phil. Trans. 208. S. 381. 1908.

Ag 1: Ein Stück des halbharten Drahtes wurde auf etwa 400° erhitzt und zwischen — 180° und + 100° untersucht. Bei der erst nachträglich vorgenommenen Prüfung auf einen Einfluß von Peltierwirkungen zeigte sich aber, wie schon in § 4 gezeigt worden ist, daß wegen einer Unvorsichtigkeit dieser Einfluß beträchtlich geworden war. Wir geben deshalb die Resultate nicht an. Im großen stimmen sie mit den Messungen an Ag_2 überein.

Ag 2: Ein Stück des Drahtes wurde auf einem geeigneten Diameter von 0,73 mm ausgezogen, und der gezogene Draht wurde in einem elektrischen Ofen sehr gleichmäßig auf 400° erhitzt und wieder langsam abgekühlt. Nach einer Untersuchung von Borelius[1]) wird nämlich bei 400° der thermoelektrische Einfluß von der Bearbeitung vollständig aufgehoben, während der oberflächlichen Einwirkung von der Atmosphäre noch recht klein ist. Die Resultate sind in Tab. 3 und Fig. 5 enthalten. Wegen zufälliger Störungen liegt die Genauigkeit bei diesen Messungen etwas unterhalb unserer durchschnittlichen Genauigkeit.

Tabelle 3.

Ag 2.

$2l = 17{,}81$ $x = 3{,}73$ $q = 0{,}428$

T Cels.	$T + \bar{T}$ abs.	λ	σ
— 178	107	4,14	— 0,07
158	130	4,17	+ 0,44
127	164	4,19	0,63
48	248	4,16	1,02
+ 16	309	4,07	1,42
96	388	3,95	1,70

Gold.

Ein 1 mm-Draht von Kahlbaum wurde auf die günstigste Temperatur von etwa 400° erhitzt und davon langsam abgekühlt. Nach Mylius[2]) ist dieses Gold vermutlich zur dritten Reinigungsstufe zu rechnen. Die Wärmeleitfähigkeit des Goldes ist von Meißner gemessen worden.

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 60, S. 381. 1919.
2) F. Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74. S. 407. 1912.

Tabelle 4.

Au.

$2l = 17{,}44$ $\quad x = 3{,}54$ $\quad q = 0{,}789$

T Cels.	$T + l$ abs.	λ	σ
− 180	102	3,23	+ 0,32
172	110	3,20	0,48
152	131	3,15	0,73
119	166	3,11	1,01
86	200	3,11	1,18
48	239	3,11	1,33
+ 17	310	3,11	1,68
86	376	3,11	1,92

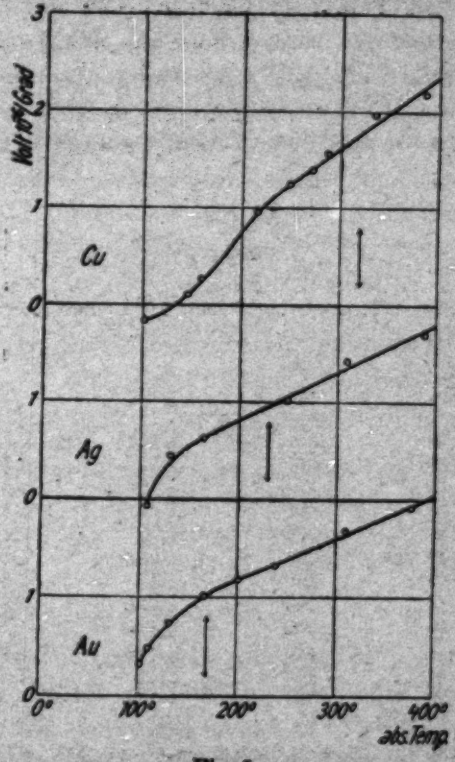


Fig. 5.

Wir wollen darauf hinweisen, daß die Kurven der Fig. 5 für Cu, Ag und Au, welche eine Gruppe des periodischen Systems ausmachen, von ganz demselben Typus sind. Die

scheinbare Verschiedenheit ist nur durch die verschiedenen charakteristischen Temperaturen bedingt. Letztere sind aus den Temperaturkurven der spezifischen Wärme berechnet, in der Figur durch Pfeile angegeben.

Zink.

Zn 1: Das Material war von der Firma Merck in Darmstadt bezogen und als chemisch rein (höchste Qualität der Firma) bezeichnet. Das granulierte Material wurde in einem Glasrohr gegossen, gewalzt und gezogen. Der Draht wurde erst bei Zimmertemperatur gemessen und dann in dem Apparate auf 100° erwärmt und weiter gemessen in der zeitlichen Reihenfolge, die aus der Tab. 5 zu sehen ist und die in der Fig. 6 durch Pfeile angegeben wird. Die erste Erwärmung des hartgezogenen Drahtes auf 100° hat einen überraschend großen Einfluß auf die Thomsonwärme. Auch die Abkühlung auf — 180° scheint die thermoelektrischen Eigenschaften des Zinks zu ändern.

Tabelle 5.

Zn 1.

$2l = 16{,}93$ $\quad x = 3{,}49$ $\quad q = 1{,}908$

T Cels.	$T + l$ abs.	λ	σ
+ 20	315	1,12	6,16
93	384	1,115	5,83
21	311	1,12	3,52
— 75	211	1,125	1,68
+ 18	308	1,12	3,37
— 181	105	1,19	0,87
150	128	1,155	1,03
109	180	1,13	1,19
74	216	1,125	1,34
42	248	1,125	1,53
4	287	1,125	2,23
+ 62	353	1,12	4,65
95	380	1,115	5,95

Zn 2: Die an Zn 1 erhaltenen Resultate veranlaßten uns, auch ein hartgezogenes Zink bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Wir gingen diesmal von einem Stab aus Zink „Kahlbaum“ aus. Er wurde gewalzt und gezogen und bald danach von — 180° aus bei steigenden Temperaturen untersucht (Tab. 6

und Fig. 6). Zwischen den Messungen bei 13° und bei 23° war eine Zwischenzeit von zwei Tagen und das Zink scheint sich während dem verändert zu haben.

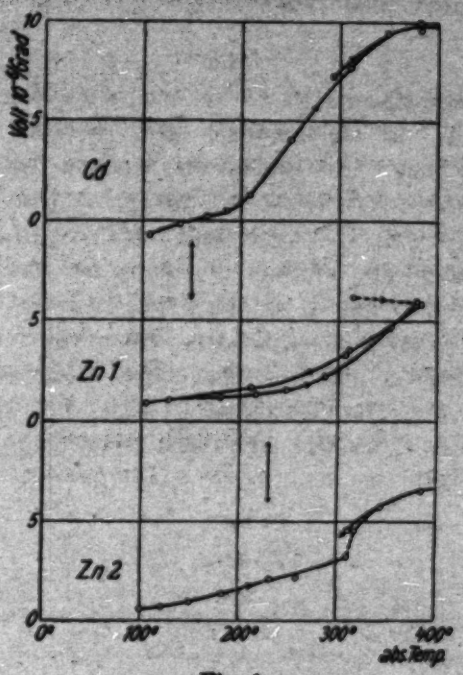


Fig. 6.

Tabelle 6.

Zn 2.

$2l = 17{,}40$ $\quad x = 3{,}57$ $\quad q = 1{,}712$

T Cels.	$T + l$ abs.	λ	σ
− 183	100	1,195	+ 0,59
− 163	121	1,165	0,70
− 135	150	1,145	0,94
103	188	1,13	1,31
54	232	1,13	2,06
28	259	1,125	2,19
+ 13	311	1,125	3.22
23	313	1,12	4,51
52	344	1,12	5,76
95	386	1,115	6,53
21	311	1,125	4,53

Beide Zinkproben dürften sehr rein gewesen sein. Für Zink „Kahlbaum" liegt eine Analyse von Mylius[1]) vor, nach welcher es zur vierten Reinigungsstufe zu rechnen ist. Die Wärmeleitfähigkeit des Zinks ist von Lees gemessen worden.

Cadmium.

Ausgangsmaterial war ein Stab Cadmium „Kahlbaum", der gewalzt und gezogen wurde. Das Material gehört nach Mylius in die vierte Reinigungsstufe. Die Tab. 7 (wo die Wärmeleitfähigkeitswerte den Messungen von Lees entnommen sind) lehrt, daß die erste Erwärmung auf 100° hier eine verhältnismäßig kleinere Einwirkung hat als bei Zink.

Zink und Cadmium, unsere Repräsentanten der zweiten Gruppe des periodischen Systems, zeigen beide oberhalb der charakteristischen Temperaturen einen kräftigen Gang des Thomsoneffektes nach dem Positiven. Die vermuteten Eigentümlichkeiten der Kurven unterhalb derselben können erst durch Messungen bei noch tieferen Temperaturen festgestellt werden.

Tabelle 7.

Cd.

$2\,l = 17{,}11$ $\quad x = 3{,}70$ $\quad q = 2{,}97$

T Cels.	$T + l$ abs.	λ	Φ	σ
+ 5	294	0,910		+ 7,2
94	383	0,873	1,025	9,6
− 176	107	1,014		− 0,72
146	138	0,987		0,15
117	165	0,969		+ 0,20
99	185	0,960		0,48
75	209	0,948		1,29
35	251	0,929		4,08
+ 25	311	0,901	1,02	7,65
62	349	0.887	1,03	9,4
94	382	0,873	1,04	9,9

Zinn.

Zinn „Kahlbaum" (vierte Reinigungsstufe) wurde gegossen und zu Viereckdraht gewalzt. Bei den Messungen wurde das

1) F. Mylius, a. a. O.

tiefe Temperaturgebiet zweimal durchgegangen. Resultate in Tab. 8 und Fig. 7. Wärmeleitfähigkeitswerte nach Lees.

Tabelle 8.

Sn.

$2l = 16{,}58$ $\quad x = 3{,}42$ $\quad q = 2{,}96$

T Cels.	$T + \bar{T}$ abs.	λ	Φ	σ
+ 22	316	0,645	1,02	− 0,16
93	385	0,610	1,04	0,34
23	319	0,645		0,12
− 103	102	0,883		+ 0,86
169	117	0,815		0,91
162	130	804		0,85
143	146	782		0,66
130	160	767		0,72
99	194	735		0,47
62	233	715		0,19
+ 4	299	662		− 0.07
56	348	636	1,02	0,31

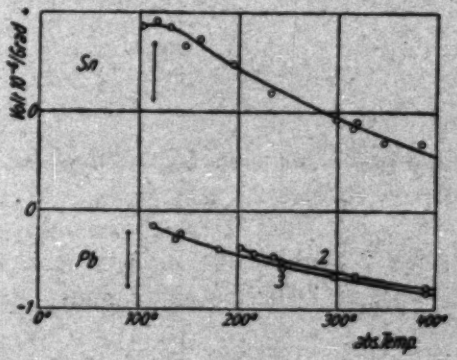


Fig. 7.

Blei.

Beim Blei haben wir drei verschiedene Proben untersucht, teils weil das Blei als häufig benutztes thermoelektrisches Normalmetall uns besonders interessierte, teils weil wir die bedeutende Abweichung unserer Resultate von denen anderer Forscher sicher werden wollten. Die Wärmeleitfähigkeit von Blei ist von Meißner gemessen worden.

Pb 1: Ein 1,8 mm Bleidraht von Kahlbaum wurde zu einer Zeit gemessen, wo der Apparat noch nicht ganz aus-

experimentiert war und ein Thomsoneffekt von etwa 0,8 Mikrovolt gefunden. Dieses Resultat hat uns sehr verwundert, da der Thomsoneffekt des Bleis nach Messungen von Battelli und von Cermak bei Zimmertemperatur allgemein als sehr klein positiv angenommen worden ist. Der bedeutende negative Wert hat sich aber bei genauen Messungen an anderen Bleiproben durchaus bestätigt.

Pb 2: Reines Blei von Merck wurde gegossen, gewalzt und gezogen. Die Messungen gehen von $-100°$ bis $+100°$ und werden in Tab. 9 und Fig. 7 wiedergegeben.

Tabelle 9.

Pb 2.

$2l = 16{,}57$ $\quad x = 3{,}68$ $\quad q = 4{,}74$

T Cels.	$T + i$ abs.	λ	Φ	σ
− 99	201	0,360		− 0,38
84	216	0.358		0,44
62	237	0,356		0,48
55	244	0,355		0,52
+ 4	297	0,350	1,05	0,67
95	390	0,350	1,09	0,79

Pb 3: Wir gingen vom Blei „Kahlbaum" aus, daß eines der reinsten käuflichen Metalle sein dürfte. Mylius fand in einer Probe nur 0,002 Proz. Gesamtverunreinigungen. Das Blei wurde gegossen, gewalzt und gezogen und vor der Messung auf 100° erwärmt. Die Resultate finden sich in Tab. 10 und Fig. 7.

Tabelle 10.

Pb 3.

$2l = 16{,}98$ $\quad x = 3{,}51$ $\quad q = 4{,}97$

T Cels.	$T + i$ abs.	λ	Φ	σ
− 180	115	0,381		− 0,16
156	138	0,372		0,23
152	142	0,371		0,25
116	181	0,361		0,40
51	245	0,352		0,58
+ 23	319	0,350	1,04	0,67
97	390	0,350	1,17	0,84

Die Übereinstimmung zwischen Pb 2 und Pb 3 ist gut. Die Abweichungen von den Werten von Cermak[1]), der eine von $\sigma = 0$ bei 0° bis $\sigma + 1$ Mikrovolt bei 300° ansteigender Kurve fand, können entweder auf chemische noch auf mechanische Verschiedenheit der Proben zurückgeführt werden. Cermak untersuchte nämlich auch Blei „Kahlbaum", und Blei wird durch mechanische Bearbeitung thermoelektrisch sehr wenig beeinflußt. Wir haben keine andere wahrscheinliche Erklärung für diese Unübereinstimmigkeit finden können, als daß bei Cermak die Peltierwärme bei den durch einen Kupferdraht verbundenen Stabenden einen bedeutenden Fehler herbeigeführt hat, der bei der von Cermak benutzten Methode schwer zu kontrollieren ist.

Da die charakteristischen Temperaturen von Sn und Pb sehr niedrig sind, geben unsere Messungen nur die für relativ hohe Temperaturen gültigen Gesetzmäßigkeiten an. Beide Metalle zeigen mit steigender Temperatur einen ähnlichen Gang nach dem Negativen hin.

Aluminium.

An einem 1 mm-Aluminiumdraht von Kahlbaum wurden die Werte der Tab. 11 gefunden. Da aber die Verunreinigungen wahrscheinlich von der Größenordnung 1 Proz. sind, ist das Resultat nur von beschränktem Interesse.

Tabelle 11.

Al.

$2l = 17{,}17 \qquad x = 8{,}45 \qquad q = 0{,}784$

T Cels.	$T + l$ abs.	λ	σ
− 84	260	2,09	+ 0,11
+ 4	297	2,10	− 0,07
57	352	2,12	0,32
95	392	2,14	0,54

Zusammenfassung.

Wir haben aus dem thermischen Gleichgewicht an einem stromdurchflossenen Drahte mit wesentlich neuen experimentellen Anordnungen die Thomsoneffekte von Cu, Ag, Au, Zn,

1) P. Cermak, Ann. d. Phys. 33. S. 1195. 1910.

Cd, Sn, Pb und Al im Temperaturgebiete zwischen 100° und 400° absolut gemessen und dabei die folgenden graphisch ausgeglichenen Werte in Mikrovolt/Grad bekommen:

Tabelle 12.

Cu		Ag		Au		Zn	
100	− 0,16	105	− 0,10	100	+ 0,29	100	+ 0,8
120	0,08	120	+ 0,25	130	0,71	150	1,1
140	+ 0,06	150	0,55	160	0,96	200	1,25
170	0,31	200	0,81	200	1,18	250	1,55
200	0,76	300	1,31	300	1,61	300	2,6
230	1,10	400	1,80	400	2,05	380	5,9
300	1,68						
400	2,36						

Cd		Sn		Pb		Al	
110	− 0,65	100	+ 0,86	120	− 0,19	260	+ 0,11
150	0,0	180	0,85	150	0,30	300	− 0,08
190	+ 0,55	200	0,42	200	0,45	400	0,56
230	2,7	300	− 0,07	300	0,68		
300	7,1	400	0.45	400	0,85		
350	9,3						
380	9,8						

Lund, Physik. Institut der Universität, Mai 1921.

(Eingegangen 21. Mai 1921.)

4. *Feld und Materie;* *von H. Weyl.*

I.

Wenn ich in dieser Arbeit sowie in einer mit ihr nahe zusammenhängenden, in der „Physikalischen Zeitschrift" erscheinenden Note über die „erweiterte" Relativitätstheorie einige Punkte zur Sprache bringe, die für die physikalische Auffassung der Relativitätstheorie von grundsätzlicher Bedeutung sind, so referiere ich damit zugleich über die wichtigsten Änderungen in physikalischer Hinsicht, welche mein Buch „Raum, Zeit, Materie"[1]) in der vierten Auflage (Springer 1921) erfahren hat.

Das Galileische Trägheitsgesetz zeigt, daß in der Welt eine Art zwangsweiser Führung vorhanden ist, welche einem Körper, der in bestimmter Weltrichtung losgelassen ist, eine ganz bestimmte natürliche Bewegung aufnötigt, aus der er nur durch äußere Kräfte herausgeworfen werden kann; und zwar geschieht das vermöge einer von Stelle zu Stelle infinitesimal wirksamen Beharrungstendenz, welche die Weltrichtung $\mathfrak{r}$ des Körpers im beliebigen Punkte P „parallel mit sich" nach demjenigen zu P unendlich benachbarten Punkte P' transportiert, welcher in der Richtung $\mathfrak{r}$ von P aus liegt. Das ist jene Einheit von Trägheit und Gravitation, welche Einstein an die Stelle beider setzte. Über die im Trägheitsgesetz ausgesprochene Tatsache hinausgehend, nehmen wir an, daß das „*Führungsfeld*" nicht bloß die infinitesimale Parallelverschiebung von Richtungen in sich selber, sondern auch der *Vektoren* im Punkte P nach *allen* zu P unendlich benachbarten Punkten bestimmt. Dann ist das Führungsfeld das Gleiche, was ich sonst mit einem mathematischen Terminus als affinen Zusammenhang

1) Es wird im folgenden als „RZM" zitiert.

der Welt bezeichnet habe. Das Wesen der Parallelverschiebung, der „ungeänderten" Verpflanzung, kommt darin zum Ausdruck, daß in einem gewissen zu P gehörigen, dem „geodätischen" Koordinatensystem die Komponenten eines beliebigen Vektors in P bei Parallelverschiebung nach einem beliebigen zu P unendlich benachbarten Punkte keine Änderung erfahren (Einsteins Forderung, daß sich das Gravitationsfeld lokal „wegtransformieren" läßt). In einem willkürlichen, aber ein für allemal fest gewählten Koordinatensystem lautet demgemäß[1]) die Formel für die Parallelverschiebung vom Punkte $P = (x_i^0)$ nach dem Punkte $P' = (x_i^0 + dx_i)$, durch welche ein willkürlicher Vektor ξ in P mit den Komponenten ξ^i in den Vektor $(\xi^i + d\xi^i)$ in P' übergeht, folgendermaßen:

$$d\xi^i = -\Gamma^i_{\alpha\beta}\xi^\alpha dx_\beta,$$

wobei die nur von der Stelle P abhängigen Größen $\Gamma^i_{\alpha\beta}$, die Komponenten des Führungsfeldes, der Symmetriebedingung

$$\Gamma^i_{\alpha\beta} = \Gamma^i_{\beta\alpha}$$

genügen. Im geodätischen Koordinatensystem verschwinden sie sämtlich. Die Weltlinie eines sich selbst überlassenen Massenpunktes genügt, bei geeigneter Wahl des die verschiedenen Stadien der Bewegung voneinander unterscheidenden Parameters s („Eigenzeit"), der Gleichung

$$\frac{d^2x_i}{ds^2} + \Gamma^i_{\alpha\beta}\frac{dx_\alpha}{ds}\frac{dx_\beta}{ds} = 0.$$

Mir scheint es für die richtige Erfassung und anschauliche Darlegung der Grundgedanken der Einsteinschen Gravitationstheorie zweckmäßig, zunächst keine Rücksicht darauf zu nehmen, daß das Führungsfeld in einer tieferen Beschaffenheit der Welt, ihrer Metrik, fundiert ist. Wie angemessen und berechtigt es auch in rein theoretischer Hinsicht ist, den affinen Standpunkt neben dem metrischen selbständig zur Geltung zu bringen, geht, denke ich, aus dem Aufbau der Infinitesimalgeometrie im II. Kapitel von RZM hervor. Die alte Galileische und die neue Einsteinsche Auffassung unterscheiden sich dadurch, daß nach Galilei das Führungs-

1) RZM, S. 101.

feld eine der Welt an sich zukommende geometrische Struktur ist, unabhängig von der erfüllenden Materie und ihrer Konstellation, während es nach Einstein ein Zustandsfeld von physikalischer Realität ist (analog dem elektromagnetischen Feld), das mit der Materie in Wechselwirkung steht. Nach Galilei bestimmt ein Vektor in einem Punkte P einen ihm „gleichen" in einem beliebigen andern Punkte P' *an sich* (d. h. unabhängig von der Materie) und *unmittelbar in die Ferne*; mit besonderer Klarheit spricht das Maxwell in *Matter and Motion* aus[1]): „Bei allen bisher über die Bewegung von Körpern Gesagten haben wir stillschweigend angenommen, daß es beim Vergleiche zweier Konfigurationen des Systems miteinander möglich ist, in der Endkonfiguration eine Linie *parallel* mit einer in der Anfangskonfiguration liegenden Linie zu ziehen." Nach Einstein geschieht diese Übertragung längs einer P mit P' verbindenden Weltlinie vermöge einer nur im Unendlichkleinen wirksamen Beharrungstendenz, die außerdem sich verändert mit der Konstellation der Materie. Der physikalische Erfolg der Einsteinschen Auffassung lag darin, daß in seiner Theorie das Führungsfeld die Erscheinungen der *Gravitation* mit umfaßt: die Planeten folgen der ihnen durch das Führungsfeld vorgeschriebenen natürlichen Bahn; es ist keine besondere „Gravitationskraft" nötig wie bei Newton, die sie aus dieser Bewegung ablenkte. Eine Trennung des Führungsfeldes in zwei Bestandteile, „Trägheit" und „Gravitation", kann nur mit einer gewissen Willkür vorgenommen werden, sie ist ohne objektive Bedeutung.[2])

---

1) Ich zitiere nach der deutschen Übersetzung von Fleischl, (Braunschweig 1881) S. 95.

2) Wenn Lenard in seinem Kampf gegen die allgemeine Relativitätstheorie beständig von „fingierten" Gravitationsfeldern spricht, so scheint mir das zu zeigen, daß er diese Einheit von Trägheit und Gravitation noch nicht erfaßt hat. Genau so könnte ein Anhänger der Alten, der mit ihnen an eine absolut ausgezeichnete Richtung oben-unten im Raum glaubt, gegen die moderne Ansicht von der Gleichberechtigung aller Richtungen im Raum argumentieren; indem er die wirkliche Fallrichtung eines Körpers nicht als Einheit akzeptiert, sondern sie sich aus jener absoluten Normalrichtung und einer Abweichung davon zusammengesetzt denkt. Natürlich sucht ein solcher (mit Demokrit) nur nach einer materiellen Ursache für die „Abweichung", während wir mit

Wir haben also nicht zu fragen, wie die „(wirklichen oder fingierten) Gravitationsfelder", sondern nach welchem Gesetz das *Führungsfeld* durch die Materie erzeugt wird oder mit ihr in Wechselwirkung steht. Darüber sind zwei verschiedene Ansichten möglich.

1. Wenn ich nicht irre, wird heute durchweg von den theoretischen Physikern das *Feld* als eine selbständige Realität neben der Materie anerkannt oder sogar als die einzige ursprüngliche physikalische Wesenheit betrachtet, auf welche die Materie zurückgeführt werden muß. Diese Auffassung ist bekanntlich am konsequentesten von G. Mie zur Geltung gebracht worden.[1]) Nur in ihrem Rahmen ist die Behauptung berechtigt, daß die Masse eines Körpers aus konzentrierter Feldenergie bestehe. Von diesem Standpunkt aus hat man auf die Frage nach der Ursache des verschiedenen Verhaltens eines „ruhenden" und eines „rotierenden oder beschleunigten" Körpers K zu antworten, daß das vollständige physikalische System, bestehend aus dem Körper *und dem Führungsfeld*, in dem einen Falle ein anderes ist wie im andern. Das Führungsfeld ist die reale Ursache der Trägheitakräfte; es ist ein unberechtigtes Überbleibsel des alten Alleinrechts der *Körper* auf physikalische Wirklichkeit, wenn man (mit Mach und Einstein) den Unterschied der beiden Fälle durchaus in einem verschiedenen kinematischen Verhältnis von K zu andern *Körpern* suchen will. Woher z. B. das an der Erdoberfläche herrschende Führungsfeld stammt, das an der Zerstörung eines plötzlich gebremsten Eisenbahnzuges mitschuldig ist, ist nicht eine Frage der Naturgesetze, sondern des zufälligen augenblicklichen Weltzustandes (nicht anders wie etwa die Zahl und Masse der Planeten). In der Tat zeigen denn auch die Feldgesetze an, daß Zustand der Materie (Energie – Impuls – Tensor) und des Feldes in einem Augenblick willkürlich vorgegeben werden können; sie bestimmen lediglich, wie sich

---

Newton in der Anziehung der Erde die materielle Ursache für die Fallrichtung als Einheit erblicken. So muß denn auch Einstein nicht bloß die Gravitation genannte leichte Fluktuation des Führungsfeldes in der Materie verankern, sondern das Führungsfeld als Ganzes.

1) Grundlagen einer Theorie der Materie, Ann. d. Phys. **37**. S. 511 bis 534. 1912; **39**. S. 1—40. 1912; **40**. S. 1—65. 1913.

daraus die Folgezustände (und die vergangenen) des ganzen Systems gesetzmäßig entwickeln. Nicht anders steht es mit den Gesetzen des elektromagnetischen Feldes.[1])

2. Es ist aber nicht zu leugnen, daß die Erfahrung mit großer Deutlichkeit für einen andern Sachverhalt spricht; dafür nämlich, daß die Materie das Feld eindeutig bestimmt. Die reine Feldphysik ist außerstande, davon Rechenschaft zu geben; es ist das aber eine Schwierigkeit, welche keineswegs der Relativitätstheorie anhaftet, sondern jeder Feldtheorie überhaupt. Andrerseits ist diese Tatsache als ein notwendiges Postulat mit der entgegengesetzten Ansicht verbunden, nach welcher die Materie das einzige eigentlich Wirkliche ist, demgegenüber das Feld nur eine Rolle spielt wie der leere Raum mit seinen Euklidischen Gesetzen in der Vor-Einsteinschen Physik. Wir kommen damit auch in Einklang mit der Alltagserfahrung, daß unser willentliches Handeln primär stets an der Materie angreifen muß, daß wir nur durch die Materie hindurch das Feld zu verändern imstande sind. Das Feld ist ein in sich kraftloses extensives Medium, das die Wirkungen von Körper zu Körper überträgt. Die Feldgesetze, gewisse Bindungen des inneren differentiellen Zusammenhangs der möglichen Feldzustände, vermöge deren das Feld allein zur Wirkungsübertragung fähig ist, haben für die Wirklichkeit kaum eine weiter tragende Bedeutung wie die Gesetze der Geometrie nach früherer Ansicht. Daneben treten die tiefer liegenden physikalischen Gesetze, nach welchen die Materie die Feldzustände *verursacht*. Auf sie geht die moderne Physik der Materie los; die Quantentheorie enthält die ersten provisorischen Ansätze dafür; aber da tappen wir noch arg im Dunkel.

Die neue Grundeinsicht der allgemeinen Relativitätstheorie: das Führungsfeld ist nicht eine a priori starr gegebene formale Struktur der Welt, sondern steht mit der Materie in Wechselwirkung, schwebt über der in 1. und 2. angeschnittenen Streitfrage. In den Ausführungen Einsteins und auch in dem neuen Buche Borns über die Relativitätstheorie[2]) kommt

1) Vgl. G. Mie, a. a. O., 1. Abhandlung S. 514 ff.

2) M. Born, Die Relativitätstheorie Einsteins. Springer, Berlin 1920.

soviel ich verstehe, eine inkonsequente Mischung dieser beiden entgegengesetzten Auffassungsmöglichkeiten zum Ausdruck. In der ersten bis dritten Auflage von RZM stellte ich mich — die Schönheit und Einheit der reinen Feldtheorie hatte es mir angetan — ganz auf den ersten Standpunkt; in der vierten bin ich jedoch, aus triftigen Gründen an der Feldtheorie der Materie irre geworden, zu dem zweiten übergegangen.

II.

Der Stein des Anstoßes war für mich die Feldformel des ruhenden Elektrons, welche sich aus der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und der Einsteinschen Gravitationstheorie (ohne das kosmologische Glied) ergibt. *Bezeichnungen*: metrische Fundamentalform

$$ds^2 = g_{ik}\, dx_i\, dx_k \qquad (i, k = 0, 1, 2, 3),$$

im statischen Fall

$$x_0 = t, \quad ds^2 = f^2 dt^2 - d\sigma^2;$$

die Lichtgeschwindigkeit f und

$$d\sigma^2 = \gamma_{ik}\, dx_i\, dx_k \qquad (i, k = 1, 2, 3),$$

hängen nur von den Raumkoordinaten $x_1 x_2 x_3$ ab. Wenn Kugelsymmetrie herrscht, kann die radiale Maßskala so gewählt werden, daß

$$d\sigma^2 = (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) + l(x_1\, dx_1 + x_2\, dx_2 + x_3\, dx_3)^2$$

wird; f und l hängen nur von der Entfernung r ab, $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$. $1 + lr^2 = h^2$. $-g$ = Determinante der g_{ik}. Komponenten des elektromagnetischen Potentials φ_i, des Feldes

$$f_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}.$$

Im statischen Fall $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$, $\varphi_0 = \varphi$. $\delta_i^k = 1$ oder 0, je nachdem $i = k$ oder $i \neq k$ ist. R_{ik} der Krümmungstensor 2. Stufe, $R_i^i = R$. Verwandlung eines lateinischen in den entsprechenden deutschen Buchstaben bedeutet Multiplikation mit $\sqrt{g}$. $\mathfrak{T}_i^k$ die tensorielle Energiedichte des elektromagnetischen Feldes, $\varkappa$ die Gravitationskonstante im Einsteinschen Gesetz

$$\mathfrak{R}_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k \mathfrak{R} = 8\pi\varkappa \mathfrak{T}_i^k. \tag{1}$$

Ferner

$$\mathfrak{G} = \tfrac{1}{2}\sqrt{g}\cdot g^{ik}\left(\left\{\begin{matrix} i\,r \\ s \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} k\,s \\ r \end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix} i\,k \\ r \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} r\,s \\ s \end{matrix}\right\}\right),$$

$$\delta\mathfrak{G} = \tfrac{1}{2}\mathfrak{G}^{ik}\delta g_{ik} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{G}^{ik,r}\delta g_{ik,r} \qquad \left(g_{ik,r} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r}\right).$$

Für das Elektron haben wir

$$(2) \qquad \varphi = \frac{e}{r}, \quad f^2 = \frac{1}{h^2} = 1 - \frac{2m}{r} + \frac{\varkappa e^2}{r^2}.$$

Darin sind e und m zwei Konstante. Aus dem Verhalten des Feldes im Unendlichen folgt, daß e die das elektrische Feld erzeugende *Ladung*, m die das Gravitationsfeld erzeugende *Masse* ist (sie hat die Dimension einer Länge, ihr Energiewert beträgt $m/\varkappa$). Man hat dem Elektron einen endlichen Radius zugeschrieben, um nicht auf eine unendliche Gesamtenergie des von ihm erzeugten elektrostatischen Feldes und damit auf eine unendlich große träge Masse zu kommen. Das Erstaunliche an unserer Feldformel ist nun dies, daß in ihr eine endliche Masse m auftritt, ganz unabhängig davon, bis zu einem wie kleinen Wert von r herab wir diese Formel als gültig ansehen, die also offenbar nichts zu tun hat mit der Energie des mitgeführten Feldes; wie reimt sich das zusammen? Nach **Faraday** ist die von einer Fläche Ω umschlossene Ladung nichts anderes als der Fluß des elektrischen Feldes durch Ω. Analog werden wir erkennen, daß nach ihrer wahren Bedeutung *die Masse sich als Feldfluß durch eine das Teilchen umschließende Hülle ausdrückt.*

Für die totale Energie

$$\mathfrak{S}_i^k = \mathfrak{T}_i^k + \mathfrak{t}_i^k,$$

die sich aus elektromagnetischer und Gravitations-Energie zusammensetzt, gilt der differentielle Erhaltungssatz

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_i^k}{\partial x_k} = 0.$$

Er ist eine mathematische Identität, wenn wir nach den Gravitationsgleichungen

$$8\pi\varkappa\,\mathfrak{T}_i^k \quad \text{durch} \quad \mathfrak{R}_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k\mathfrak{R}$$

ersetzen; dann ist, unter Fortlassung des Faktors $8\pi\varkappa$,

$$\mathfrak{S}_i^k = \left(\mathfrak{R}_i^k \overset{\prime}{-} \tfrac{1}{2}\mathfrak{G}^{\alpha\beta,k}\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i}\right) + (\mathfrak{G} - \tfrac{1}{2}\mathfrak{R})\,\delta_i^k.$$

Ein abgeschlossenes isoliertes System durchfegt im Laufe seiner Geschichte einen „Weltkanal", außerhalb dessen das metrische Feld in das Euklidische der speziellen Relativitätstheorie übergeht und die Energiekomponenten verschwinden. Energie und Impuls des Systems J_i (welche den Faktor $\varkappa$ in sich aufgenommen haben) bestimmen sich aus

$$8\pi J_i = \int \mathfrak{S}_i^0 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 .$$

Dabei müssen die Koordinaten so gewählt sein, daß für sie außerhalb des Kanals $ds^2 = dx_0^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)$ wird und jede „Ebene" $x_0 = \text{const.}$ den Kanal in einem endlichen Bereich durchschneidet; die Integration erstreckt sich über den Schnittbereich. J_i sind die Komponenten eines vom Orte unabhängigen invarianten Vierervektors in der Euklidischen Umwelt des Systems; er ist unabhängig von dem benutzten Koordinatensystem, sofern dasselbe nur den angegebenen Forderungen entspricht, und genügt dem Erhaltungssatz

$$\frac{dJ_i}{dt} = 0 \qquad (x_0 = t).$$

Das sind die Grundgleichungen der Mechanik für den besonderen Fall, daß auf das System gar keine äußeren Kräfte wirken.

Im statischen Fall ist natürlich (bei Benutzung der statischen Koordinaten) $J_1 = J_2 = J_3 = 0$ und $8\pi J_0$ gleich dem Raumintegral von

$$\mathfrak{S}_0^0 = \mathfrak{R}_0^0 - (\tfrac{1}{2}\mathfrak{R} - \mathfrak{G});$$

J_0 die träge Masse des Systems, welche nach der Grundeinsicht der allgemeinen Relativitätstheorie mit der schweren Masse wesensgleich ist. *Eine kurze Rechnung zeigt aber*[1]*, daß dieses Raumintegral sich in ein Oberflächenintegral verwandeln läßt*; und zwar ergibt sich, daß die von Ω umschlossene *Masse* gleich dem Fluß der (uneigentlichen) räumlichen Vektordichte

$$\mathfrak{m}^i = \frac{\sqrt{g}}{16\pi}\left(\gamma^{\alpha\beta}\left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ i\end{matrix}\right\} - \gamma^{i\alpha}\left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \beta\end{matrix}\right\}\right) \qquad (i\,\alpha\,\beta = 1, 2, 3) \tag{3}$$

1) Für die explizite Durchführung dieser ganzen Betrachtung verweise ich auf RZM, § 33.

durch Ω ist. Im Falle der Kugelsymmetrie ist das ein radialer Fluß von der Stärke

$$\frac{fh}{8\pi r}\left(1-\frac{1}{h^2}\right).$$

Im Felde des Elektrons ist $fh = 1$, die Flußstärke wird daher

$$= \frac{1-f^2}{8\pi r} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{m}{r^2} - \frac{1}{2}\frac{\varkappa e^2}{r^3}\right)$$

und der Fluß durch eine Kugel vom Radius r:

$$(4) \qquad = m - \frac{\varkappa}{2}\frac{e^2}{r}, \quad \text{im Unendlichen} = m.$$

Damit ist es uns gelungen, die Masse als einen Feldfluß darzustellen; und wir haben zugleich das wichtige Resultat erhalten, daß *die träge und schwere Masse* (die Masse als Angriffspunkt des Führungsfeldes) *gleich der gravitationsfelderzeugenden Masse* ist. Da für ein endliches isoliertes ruhendes System das metrische Feld im Unendlichen stets kugelsymmetrisch sein und daher zufolge der Gravitationsgleichungen die ermittelte Gestalt besitzen wird, gilt dieses Resultat allgemein. Weil aber die Vektordichte (3) eine uneigentliche ist, nicht invariant gegenüber einem Wechsel des Koordinatensystems, so hat der Begriff der Masse einen Sinn nur für einen Körper, der von andern Körpern hinreichend isoliert ist, nicht aber für ein beliebiges Körperstück; er muß nämlich von einem keine andern Körper einschließenden metrischen Felde umgeben sein, das mit hinreichender Annäherung als ein Euklidisches betrachtet werden kann.

Unser obiges Dilemma klärt sich nun vermöge der Formel (4) vollständig auf. Wenden wir die Feldgleichungen (2) bis zu beliebig kleinen Werten von r herab an — mögen auch solche Verhältnisse in der Natur vielleicht nicht realisiert sein —, so erscheint der Nullpunkt als eine *Singularität im Felde*. Der Energiewert der von der Kugel r umschlossenen Masse beträgt $\frac{m}{\varkappa} - \frac{1}{2}\frac{e^2}{r}$. Die Massendichte stimmt danach mit der Energiedichte überein, aber wegen der Singularität im Zentrum ist trotz unendlicher Energie die Masse endlich. Das „Anfangsnivean" im Zentrum, von dem aus die Masse gerechnet werden muß, ist nicht $= 0$, sondern $= -\infty$; die Masse des Elektrons

kann deshalb überhaupt nicht von hier aus bestimmt werden, sondern bezeichnet das Auslaufniveau in unendlich großer Entfernung.

Mag es physikalisch zulässig sein oder nicht, die letzten Elementarbestandteile der Materie als wirkliche Singularitäten im Felde aufzufassen, jedenfalls *lassen sich Ladung e und Energieimpuls J_i eines Teilchens ebenso wie die auf das Teilchen einwirkende Feldkraft K_i bestimmen aus dem Verlauf des das Teilchen umgebenden Feldes;* Volumintegrale über das *Innere* des Teilchens sind dazu nicht erforderlich. Infolgedessen kann aus ihren Werten auch nicht das geringste geschlossen werden über die innere Beschaffenheit des Korpuskels; insbesondere schließt der Umstand, daß sie einen bestimmten endlichen Wert besitzen, die „Singularitätsauffassung" keineswegs aus. *Ebenso können die „mechanischen Gleichungen", welchen diese Größen genügen,*

$$\frac{de}{dt} = 0, \quad \frac{dJ_i}{dt} = K_i \tag{5}$$

bewiesen werden allein durch Betrachtung des umgebenden Feldes, ohne auf die Zustände im Innern des Teilchens Rücksicht zu nehmen. Wie das zu verstehen ist, will ich hier an dem einfachsten dieser Gesetze, der Erhaltungsgleichung für die Ladung, klar machen. Dabei haben wir es nur mit der Elektrizität zu tun und können uns der Einfachheit halber auf den Boden der speziellen Relativitätstheorie stellen.

Die im Äther gültigen Maxwellschen Gleichungen lauten

$$\frac{\partial f^{ik}}{\partial x_k} = 0. \tag{6}$$

Eine Lösung derselben ist $f_{ik} = \text{const.}$; die einzige statische kugelsymmetrische aber (welche im Zentrum eine Singularität bekommt), die aus dem Potential $\varphi = \frac{e}{r}$ entspringende ($e = \text{const}$). Wir wissen durchaus nichts davon, daß im Gebiet der Materie die Gleichung (6) durch eine inhomogene zu ersetzen ist, auf deren rechter Seite eine neue Feldgröße, die „Dichte des Viererstroms" — in der Lorentzschen Elektronentheorie als reiner Konvektionsstrom $\rho^* u^i$ —, auftritt. Von einem Elektron können wir lediglich behaupten, daß außerhalb einer gewissen dasselbe umgebenden Fläche Ω die homogenen Gleichungen (6)

gelten und bei Benutzung eines Koordinatensystems, in welchem das Elektron momentan ruht, f_{ik} im wesentlichen mit dem statischen, aus dem Potential $\varphi = \frac{e}{r}$ entspringenden Felde f_{ik}^{s} identisch ist; im wesentlichen, d. h. bis auf ein additiv hinzutretendes Feld f_{ik}', das im Gebiet der Fläche Ω ohne merklichen Fehler als konstant betrachtet werden kann. Bei Benutzung dieses Koordinatensystems schickt dann das elektrische Feld den Fluß $4\pi e$ durch die Hülle Ω hindurch und nicht den Fluß 0, wie es der Fall wäre, wenn das Feld auch im Innern des Teilchens regulär wäre und den Gleichungen (6) genügte. Das Glied des Konvektionsstroms ρu^{i} in der Lorentzschen Theorie bringt den Einfluß dieser Ladungssingularitäten in Bausch und Bogen zum Ausdruck für ein Gebiet, das viele Elektronen enthält; es ist aber ganz unberechtigt, die Lorentzschen Gleichungen etwa so zu interpretieren, daß sie auf die „Volumelemente des Elektrons" Anwendung finden könnten. Unser Ansatz ist übrigens zutreffend nur im Falle quasistationärer Beschleunigung, wenn die Weltlinie des Teilchens hinreichend wenig von einer Geraden abweicht.[1])

---

1) Gewöhnlich nimmt man, darüber hinausgehend, an, daß bei beliebiger Bewegung des Elektrons das Feld in seiner Umgebung durch die bekannten Liénard-Wiechertschen Formeln geliefert wird. Sie ergeben für ein beschleunigtes Elektron *Ausstrahlung* und enthalten eine Auszeichnung der Richtung des Zeitablaufs. Schon darin zeigt sich, daß sie keineswegs eine notwendige Konsequenz der (umkehrbaren) Maxwellschen Gleichungen sein können. In der Tat erhält man z. B. zu einem um ein Zentrum *O* gleichförmig kreisenden Elektron durch Superposition der nach Liénard-Wiechert berechneten „auslaufenden" und der „einlaufenden" Welle ein Feld ohne einseitigen Energiestrom, das in dem um *O* mitrotierenden Koordinatensystem stationär ist. Mir scheint das ein an sich ebenso berechtigter und möglicher stationärer Zustand der Welt zu sein wie der des statischen Feldes, das von einem ruhenden Elektron erzeugt wird. Zumal in der räumlich geschlossenen Welt, auf die sich Einstein auch zur Begründung des statischen Potentials e/r beruft, ist nur dieser Zustand und nicht der der auslaufenden Welle dauernd möglich. Man vgl. dazu G. Mie, Physik. Zeitschr. 21. S. 657. 1920; S. R. Milner, Phil. Mag. 41. S. 405—419. 1921; der Beweis von Oseen für die Notwendigkeit der Ausstrahlung (Physik. Zeitschr. 16. S. 395. 1915) beruht weniger auf den Maxwellschen Gleichungen als auf den postulierten Anfangs- und Randbedingungen; vgl. ferner, was die Beziehung zur Kosmologie betrifft, meine zu Anfang erwähnte Note

Nach dieser Beschreibung gehört zu dem Teilchen in jedem Moment seiner Bewegung ein Ladungswert e. Ich behaupte, daß sich aus den Maxwellschen Gleichungen (6), welche außerhalb des von Ω beschriebenen Weltkanals gelten, die Erhaltungsgleichung $\frac{de}{dt} = 0$ ergibt. Zum Beweise benutzen wir den folgenden Kunstgriff: Wir führen innerhalb des Kanals ein singularitätenfreies *fingiertes Feld* $f_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}$ ein, das sich stetig an das im Äußern wirklich herrschende Feld anschließt. Dann wird innerhalb des Kanals im allgemeinen die „fingierte Stromdichte"

$$s^i = \frac{\partial f^{ik}}{\partial x_k} \tag{7}$$

nicht verschwinden; für sie gilt zufolge der Definition als eine mathematische Identität der Erhaltungssatz

$$\frac{\partial s^i}{\partial x_i} = 0. \tag{8}$$

Das Koordinatensystem liege so, daß jede „Ebene" $x_0 = \text{const.}$ den Kanal in einem endlichen (von Ω begrenzten) Bereich durchschneidet. Das über diesen Bereich erstreckte Integral

$$\int s^0 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 = e^*$$

ist eine Funktion von $x = t$; aus (8) ergibt sich aber sogleich durch Integration $\frac{de^*}{dt} = 0$. Ferner schließen wir aus (8) mit Hilfe des Gaussschen Satzes, daß e^* gleich dem Fluß der Vektordichte s^i durch eine beliebige dreidimensionale Fläche ist, welche den Kanal durchsetzt. Infolgedessen ist e^* vom gewählten Koordinatensystem unabhängig. Es ist aber auch unabhängig von der Wahl des fingierten Feldes; denn es läßt sich nach (7) als Fluß der „räumlichen" Vektordichte mit den Komponenten f^{01}, f^{02}, f^{03} durch Ω darstellen, und auf Ω stimmt das fingierte Feld mit dem wirklichen überein. Endlich geht daraus hervor, wenn wir diesen Fluß an einer bestimmten

in der Physik. Zeitschr. Eine andere Frage ist es natürlich, woher die Quantenauswahl der stationären Zustände rührt und wie sich der Übergang zwischen den verschiedenen stationären Zuständen vollzieht.

Zeitstelle in dem Ruh-Koordinatensystem berechnen, daß dort $e^* = e$ ist. Damit ist der Beweis beendet. Er läßt erkennen, daß die Ladung des Elektrons in zwei Augenblicken dieselbe ist auch dann, wenn zwischen diesen beiden Momenten das Elektron durch rasch wechselnde stationäre Zustände hindurchgeglitten ist, obschon wir während dieser Zeit nichts über das Verhalten des Feldes in der Umgebung des Elektrons wissen.[1])

Auf ähnlichem, wenn auch komplizierterem Wege gelingt der Beweis der andern mechanischen Gleichungen, wie ich ihn in meinem Buche durchgeführt habe (S. 273—279). *Das Gesetz für die Erzeugung des metrischen Feldes durch ein matrielles Teilchen* lautet folgendermaßen: In einem gewissen, zu dem Teilchen in seiner augenblicklichen Lage gehörigen Koordinatensystem[2]) $\mathfrak{K}$, in welchem das Teilchen selber momentan ruht, ist das metrische Feld in der Umgebung des Teilchens auf und außerhalb Ω ein statisches kugelsymmetrisches: und zwar haben f und h die Werte

$$f^2 = \frac{1}{h^2} = 1 - \frac{2m}{r}, \tag{9}$$

welche durch die Feldgleichungen $\mathfrak{R}_i^k = 0$ gefordert sind. Die Konstante m wird als die *Masse* des Teilchens bezeichnet. Da die Ableitungen der g_{ik} dieses Feldes im Unendlichen gegen 0 konvergieren (und zwar in zweiter Ordnung), so ist $\mathfrak{K}$ ein *geodätisches* Koordinatensystem an der betreffenden Stelle für das äußere Feld des Teilchens. Die Annahme ist berechtigt im Falle quasistationärer Beschleunigung, d. h. wenn die Weltlinie des Teilchens sich hinreichend schwach aus der durch das Führungsfeld bestimmten geodätischen Weltlinie herauskrümmt. Sie führt zu den Gleichungen (5) mit den klassischen Werten:

$$\text{Energie-Impuls } J_i = m u_i, \qquad \text{Feldkraft } K_i = \varkappa e f_{0i}.$$

$u^i = \frac{dx_i}{ds}$ sind die Komponenten der Weltrichtung des Teilchens, die zu verwendenden Werte von g_{ik} sind die zum äußeren Felde

1) Ich halte es für unwahrscheinlich, daß sich für diesen Feldzustand überhaupt eine universelle, eine einzige Konstante e enthaltende Beschreibung geben läßt.

2) Natürlich ist es unmöglich, daß ein solches Gesetz, wie Lenard in seiner Argumentation anzunehmen scheint, in *jedem* Koordinatensystem gültig ist.

gehörigen, so daß $ds^2 = dx_0^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)$ ist. Insbesondere folgt daraus

$$\frac{dm}{dt} = 0. \tag{10}$$

Kehren wir zu einem beliebigen Koordinatensystem zurück, so erhalten wir die Bewegungsgleichungen

$$\frac{du_i}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} u^\alpha u^\beta = \frac{\varkappa e}{m} \cdot f_{ki} u^k \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{11}$$

Die Bestimmung der Feldkraft setzt außer den schon erwähnten Annahmen noch folgendes voraus:

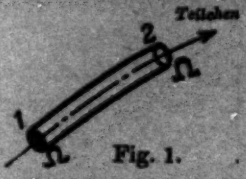
1. Im Koordinatensystem $\mathfrak{K}$ hat das elektromagnetische Feld in der Umgebung des Teilchens die früher angegebene Gestalt $f_{ik}^0 + f_{ik}$; dabei ist f_{ik} das äußere Feld, das in (11) einfach mit f_{ik} bezeichnet wurde.

2. Ω ist so groß, daß auf Ω das äußere Feld f vielmal stärker ist als das vom Elektron herrührende f^0; d. h. die mechanischen Gleichungen gelten nur mit solcher Genauigkeit, daß eine Änderung des äußeren Feldes um den Betrag des Elektronenfeldes auf Ω nicht ins Gewicht fällt. Andererseits ist Ω so klein, daß die *Wertunterschiede* von f auf Ω vielmal kleiner sind als die von f^0.

3. Das äußere Feld f_{ik} ist so schwach, daß das Quadrat seines Betrages auf Ω klein ist gegenüber $m/\varkappa r^3$ (sonst dürfte nämlich der Einfluß des elektromagnetischen Feldes auf das metrische in der Gegend von Ω nicht vernachlässigt werden).

Damit ist gezeigt, daß für die Festlegung der Begriffe Ladung und Masse und für den Beweis der mechanischen Gleichungen das Feld im Innern des Kanals keine Rolle spielt; es war lediglich ein mathematischer Kunstgriff, wenn wir uns den Kanal mit einem fingierten Felde ausgefüllt dachten. Wird dadurch die Identität zwischen träger Masse und Feldenergie, welche die spezielle Relativitätstheorie aufgedeckt zu haben schien, wieder zerrissen, so ist doch zu betonen, daß das physikalisch Bedeutungsvolle an der Erkenntnis von der *Trägheit der Energie* bestehen bleibt. Die Gleichung (10) ist gebunden an unsere Annahme über die Feldbeschaffenheit in der Umgebung des Teilchens. Ist das Teilchen statt mit einem statischen Feld z. B. mit einer elektromagnetischen Dipolwelle umgeben, wie das für ein Atom im Zustande der Ausstrahlung

der Fall sein wird, so liefert dieselbe Betrachtung auf besonders einfache und strenge Weise statt (10) das Resultat: der Verlust an Masse m, welchen das Teilchen zwischen zwei Augenblicken 1 und 2 erlitten hat, ist gleich der mit z zu multiplizierenden elektromagnetischen Energie, welche während dieser Zeit durch die das Teilchen umgebende Hülle Ω hindurchgestrahlt wird. Man versteht, wie dieses Resultat zustande kommt: die Masse ist ein Integral, das über die Fläche Ω in



(Ω bezeichnet bei 1 und 2 die beiden Kurven, welche den schlauchförmigen Mantel begrenzen.)

Fig. 1.

den Augenblicken 1 und 2 erstreckt wird, die hindurchgestrahlte Energie aber stellt sich dar als ein Integral über den „Schlauch", den die Fläche Ω während der Zeit von 1 bis 2 in der Welt beschreibt.

Die erreichte Klärung des Massenbegriffs erscheint mir als eine der physikalisch bedeutungsvollsten Leistungen der allgemeinen Relativitätstheorie.

III.

Die Masse ist ihrem Wesen nach eine *Länge*. Da nach der Relativitätstheorie Zeit- und Längeneinheit nicht unabhängig voneinander sind, kennt sie nur *zwei* ursprüngliche Maßeinheiten; als solche werden zweckmäßig die Länge (l) und die Elektrizitätsmenge (e) gewählt. Die Koordinaten x_i, welche nicht gemessen, sondern willkürlich in die Welt hineingelegt werden, sind als dimensionslose Zahlen zu betrachten, die metrische Fundamentalform ds^2 und ihre Koeffizienten g_{ik} haben die Dimension l^2. Wenn wir aber, wie es bei unserer Definition der Masse geschah, uns auf solche Koordinaten beschränken, für welche im Unendlichen

$$ds^2 = dx_0^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)$$

wird, so müssen wir, wenn sich bei einem Wechsel in der Wahl der Längeneinheit ds^2 mit der Konstanten l^2 multipliziert, gleichzeitig auch die Koordinaten x_i mit der Konstanten l multiplizieren. Dann bekommen die Koordinaten die

Dimension l, und die g_{ik} werden dimensionslos. Die Flußstärke m' erhält also die Dimension l^{-1}, die Masse selbst l, die Energie e^2/l. Die im Einsteinschen Gesetz vorkommende Gravitationskonstante $\varkappa$ ist eine Äquivalenzzahl für die Umwandlung von Masse in Energie; ihre Bedeutung tritt physikalisch am klarsten hervor in der Tatsache, daß der Massenverlust eines strahlenden Körpers gleich $\varkappa$mal der ausgestrahlten Energie ist. Sie hat offenbar die Dimension l^2/e^2. (Wäre sie wirklich eine absolute, in der universellen Gesetzmäßigkeit der Natur allein begründete — und nicht, wie es wahrscheinlich ist, eine von der zufälligen Gesamtmasse der Welt abhängige — Konstante, so würde sie gestatten, die Dimension e mit l zu identifizieren.) Endlich sei noch bemerkt: Nach unserer jetzigen Auffassung gehört das Glied $8\pi\varkappa \mathfrak{T}_i^k$ des Einsteinschen Gravitationsgesetzes (1) mit auf die linke Seite; das Gesetz besteht aus *homogenen* Gleichungen, die zusammen mit den homogenen Maxwellschen Gleichungen die Eigengesetzlichkeit des „Äthers" (des kombinierten elektromagnetischen und metrischen Feldes) zum Ausdruck bringen, nicht aber aus inhomogenen Gleichungen, nach welchen die „Materie $\mathfrak{T}_i^k$" das Feld erzeugt.

Um die Tatsache des Vorhandenseins materieller Teilchen mit einer von 0 verschiedenen Ladung und Masse in der Welt trotz der Gültigkeit jener homogenen Gleichungen im Äther zu erklären, stehen zwei Wege zur Verfügung: entweder die Gleichungen so zu modifizieren, wie es von Mie in seinen „Grundlagen einer Theorie der Materie" versucht wurde, oder die Materie als eine wirkliche Singularität im Felde gelten zu lassen. Der erste Weg mußte notwendig im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie beschritten werden, die hier gewonnene Definition der Masse und Herleitung der mechanischen Gleichungen öffnet den zweiten. Gewiß ist es physikalisch unmöglich, daß der Verlauf der Zustandsgrößen irgendwo im Innern des extensiven vierdimensionalen Mediums der Welt wirkliche Singularitäten aufweist; in der speziellen Relativitätstheorie, wo dieses Medium ein Euklidisches ist und daher auch die Zusammenhangsverhältnisse der Welt die einer vierdimensionalen Euklidischen Mannigfaltigkeit sein müssen, war auch aus diesem Grunde der zweite Weg durchaus verschlossen. In der allgemeinen Relativitätstheorie aber kann die Welt beliebige andere

Zusammenhangsverhältnisse besitzen: nichts steht im Wege, anzunehmen, daß sie von solcher Analysis-situs-Beschaffenheit ist, wie ein vierdimensionales Euklidisches Kontinuum, aus welchem einzelne Schläuche von eindimensional unendlicher Erstreckung herausgeschnitten sind. Im Innern dieser Schläuche ist kein „Raum" mehr, ihre Grenzen sind genau so wie das Unendlichferne nie erreichbare „Säume" des extensiven Feldes. Das einfach zusammenhängende Kontinuum, aus welchem wir das Feldgebiet durch Herausschneiden von Schläuchen konstruieren, ist überhaupt eine bloße mathematische Fiktion, wennschon die im Felde herrschenden metrischen Verhältnisse es sehr nahe legen, den wirklichen Raum durch Hinzufügung solcher erdichteter uneigentlicher Gebiete, welche den verschiedenen Materieteilchen entsprechen, zu einem einfach zusammenhängenden zu ergänzen. Man muß sich hier durchaus auf den freien Standpunkt der Analysis situs stellen. Sie betrachtet z. B. ein Gebilde G wie das nebenstehend gezeichnete und schraffierte, das nur aus inneren Punkten besteht (die Randkurven gehören nicht mehr dazu), indem sie lediglich den stetigen Zusammenhang seiner Punkte im großen ins Auge faßt, als ein Wesen sui generis, das nichts mit der Vollebene zu tun hat. Denken wir es uns aus der Vollebene E durch Herausschneiden entstanden, so heißt das, wir betrachten G nicht für sich, sondern in demjenigen Verhältnis zu einer Ebene E, das durch eine bestimmte eindeutige Abbildung von G auf E vermittelt ist (jedem Punkt von G korrespondiert ein mit ihm stetig sich ändernder Punkt von E). Aber auch ohne eine solche Beziehung zu E zu stiften, hat es einen Sinn, G drei verschiedene „Säume" oder „Löcher" zuzuschreiben. Das muß man etwa so verstehen. Eine beliebige zweidimensionale Mannigfaltigkeit wird in der Analysis situs immer wie die Oberfläche eines Polyeders aufgebaut aus einzelnen einfach zusammenhängenden Elementarflächenstücken.[1]) Eine *geschlossene* Mannig-

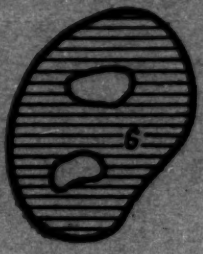
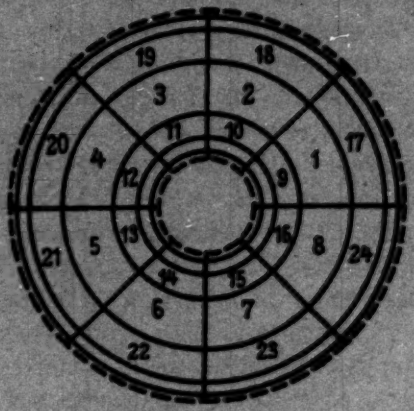


Fig. 2.

1) L. E. J. Brouwer, Math. Annalen 71. S. 97. 1912; H. Weyl, Die Idee der Riemannschen Fläche. §§ 4, 5; ders., Math. Zeitschrift 10. S. 78. 1921.

faltigkeit besteht aus endlich vielen, eine *offene* aus einer abzählbar unendlichen Reihe solcher Zellen, die wir uns in einer bestimmten Reihenfolge mit Z_1, Z_2, Z_3, ... bezeichnet denken. (Vgl. die Zelleinteilung eines Kreisrings in der nachstehenden Figur.) Eine Vereinigung von Zellen möge ein *Kontinuum* heißen, wenn man jede Zelle A derselben mit jeder B durch eine endliche Kette von der Vereinigung angehörigen



(Die inneren Kreise häufen sich gegen die beiden gestrichelten Grenzkreise.)

Fig. 8.

Zellen $A = Z^{(1)}, Z^{(2)}, \ldots, Z^{(n-1)}, Z^{(n)} = B$ so „verbinden" kann, daß immer $Z^{(i+1)}$ längs einer Kante an $Z^{(i)}$ grenzt. Ein Kontinuum heiße „endlich" oder „unendlich", je nachdem es aus einer endlichen oder unendlichen Anzahl von Zellen besteht. Vollzieht man nun den Abbau unseres aus unendlich vielen Zellen bestehenden Gebietes G dadurch, daß man der Reihe nach $Z_1, Z_2, Z_3, \ldots$ fortnimmt, so besteht der Rest, wenn dieser Prozeß eine gewisse Grenze überschritten hat, beständig aus *drei* (immer kleiner werdenden) *unendlichen Kontinua* mit einer im allgemeinen wechselnden Anzahl endlicher Kontinua; diese drei unendlichen Kontinua bilden die immer enger werdenden *Umgebungen der drei Säume von G.*

Nach der zweiten Auffassung *ist die Materie selber also überhaupt nichts Räumliches (Extensives), aber sie steckt in einer bestimmten räumlichen Umgebung drin.* Wir können sie quan-

titativ charakterisieren nur durch ihre Feldwirkungen; die Ladung e z. B. ist der Fluß des elektrischen Feldes, welchen das Teilchen durch eine im Felde gelegene, das Teilchen umschließende Hülle Ω hindurchschickt. Von der unmittelbaren räumlichen Umgebung des Teilchens nehmen seine Feldwirkungen ihren Ausgang.

Diese ganze Anschauung gewinnt außerordentlich an Einheitlichkeit, wenn der Äther nicht aus zwei miteinander in keinem inneren Zusammenhang stehenden, im extensiven Medium der Außenwelt herrschenden Feldern besteht, sondern lediglich das mit einer von der Materie abhängigen metrischen Struktur begabte extensive Medium selber ist; so lehrt es die von mir aufgestellte erweiterte Relativitätstheorie. Wennschon die Physik es in gewissem Sinne nur mit dem Äther zu tun hat, das Agens der Materie eigentlich jenseits der physischen Sphäre liegt, ist es doch ihre Aufgabe, neben der Eigengesetzlichkeit des Feldes auch die Gesetze zu studieren, nach denen die Materie die Feldwirkungen auslöst; diese formulieren sich als eine Art Randbedingungen für die metrischen Zustandsgrößen des Feldes. Der Äther, sagten wir schon oben, spielt für die Wirklichkeit kaum eine andere Rolle wie einst der Raum mit seiner starren Euklidischen Metrik: nur hat sich der unbewegte in einen allen Eindrücken zart nachgebenden geschmeidigen Diener gewandelt.

Der *Substanz-* und der *Feld-*Vorstellung reiht sich als dritte diese Auffassung der Materie als eines die Feldzustände verursachenden *Agens* an. Sobald einmal die Bahn für sie frei gelegt ist, glaube ich, wird man die Feldtheorie, die vom neuen Standpunkt aus etwas Phantastisch-Unwirkliches bekommt, verlassen und zu ihr übergehen müssen. Sie läßt neben der streng *funktionalen* Feldphysik Raum für die moderne Physik der Materie, die mit *statistischen* Begriffen operiert. Nicht nur die Materie wird in ihre alten Wirklichkeitsrechte wieder eingesetzt, sondern auch der echte Gedanke der Kausalität, der *Verursachung*, wie wir sie am unmittelbarsten in unserem Willen erfahren, erwacht zu neuem Leben. Von Mach als Fetischismus gebrandmarkt, war diese Idee doch immer für jeden Physiker in seinem lebendigen Verhältnis zur Natur unentbehrlich geblieben, mochte auch seine Erkenntnistheorie nur „funktio-

nale Beziehungen" gelten lassen. Aber die funktionalen Beziehungen zwischen den Feldgrößen sind der Ausdruck für die Struktur des Äthers, nicht für die Kausalität, d. i. die Erzeugung der Ätherzustände durch die Materie. Hier wird die ausgezeichnete Ablaufsrichtung der Zeit: Vergangenheit → Zukunft, die in den Feldgesetzen keine Stelle finden kann, wieder aufzunehmen sein; sie ist ja mit der Idee der Verursachung in der Tat aufs engste verbunden. Auch bringt die Materie in gewissem Sinne eine Auszeichnung der Zeit gegenüber den Raumkoordinaten mit sich: die in *einer* Dimension unendliche Erstreckung der inneren Feldsäume. — Die folgenden beiden Gründe scheinen es mir vor allem, welche für die Agens-, gegen die Feldtheorie der Materie sprechen: 1. sie steht allein in Einklang mit der grundlegenden Erfahrung des täglichen Lebens und der Physik, daß die Materie das Feld erzeugt und alles Handeln in der Welt primär an der Materie angreifen muß; 2. die erweiterte Relativitätstheorie läßt keinen Platz für derartige Verallgemeinerungen und Ergänzungen der klassischen Feldgesetze, wie sie Mie im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie ins Auge gefaßt hatte.

Dabei muß freilich zugestanden werden, daß es nach wie vor einigermaßen dunkel bleibt, wie man in der allgemeinen Relativitätstheorie überhaupt die Aussage streng formulieren soll, daß die Materie, als deren Charakteristika *Ladung*, *Masse* und *Bewegung* anzusehen sind, das Feld erzeugt. Deutet man (um der anschaulichen Ausdrucksweise willen) ein Koordinatensystem als Abbildung der wirklichen Welt auf einen vierdimensionalen Cartesischen Raum, so kann man bei gegebener Bewegung der Teilchen ihren Weltkanälen im Bilde durch geeignete Wahl der Koordinaten jede beliebige Gestalt erteilen. Prinzipiell gesprochen, ist also *in der allgemeinen Relativitätstheorie nicht nur der Begriff der absoluten, sondern auch der der relativen Bewegung verschiedener Körper gegeneinander sinnlos.* Es ist danach klar, daß die Kenntnis von Ladung und Masse jedes Teilchens und des Verlaufs ihrer Weltkanäle im Koordinatenbilde zur eindeutigen Bestimmung des Feldes nicht genügen kann. Vielleicht muß man den Sinn der Aussage, daß die Bewegung eines Teilchens bekannt ist, dahin interpretieren, daß in dem zur Darstellung der Welt gewählten Koordinaten-

system Ω nicht nur der Verlauf des Teilchenkanals gegeben ist (denn das besagt gar nichts), sondern außerdem an jeder Stelle des Kanals das oben mit $\mathfrak{K}$ bezeichnete Koordinatensystem, in welchem das umgebende Feld die Normalform (9) besitzt, oder genauer: die Transformationsformeln, vermöge deren das lokale $\mathfrak{K}$ mit dem universellen Ω zusammenhängt. Wir müßten dann sagen: der Begriff der Bewegung eines Teilchens hat keinen *kinematischen*, sondern einen *dynamischen* Inhalt; die bisher meist gegebene Formulierung „von Bewegung eines Körpers (im kinematischen Sinne) kann nicht *absolut*, sondern nur *relativ* zu andern Körpern die Rede sein" träfe nicht den richtigen Gegensatz.[1])

Da zufolge unserer Erklärung die Masse m keine durch das materielle Teilchen völlig exakt festgelegte Zahl ist und darum auch die Erhaltungsgleichung $\frac{dm}{dt} = 0$ kein mathematisch strenges Gesetz ist, können wir aus ihm heraus nicht verstehen, weshalb ein Elektron selbst nach beliebig langer Zeit immer noch die gleiche Masse besitzt und weshalb allen Elektronen dasselbe m zukommt. Dieser Umstand zeigt, daß es offenbar nur *einen* Gleichgewichtszustand der negativen Elektrizität gibt, auf den sich das Korpuskel in jedem Augenblick von neuem einstellt: die Erhaltung der Ladung und Masse kommt nicht durch eine differentiell wirksame *Beharrungstendenz*, sondern durch *Einstellung* zustande. Daraus dürfen

1) Ich gebe diese Andeutung einer Lösung mit allem Vorbehalt. Wo die Kritiker der Relativitätstheorie diese Schwierigkeit berühren (vgl. namentlich Reichenbächer, Physik. Zeitschr. 22. S. 234–243. 1921), treffen sie in der Tat eine dunkle Stelle (freilich kann ich darin keinen zureichenden Grund für die Preisgabe der Theorie erblicken; die eben erwähnte Lösung scheint mir die Reichenbächersche Idee: die Materie bewirkt eine „Verzerrung" des metrischen Feldes, mit der These Einsteins: Trägheit und Gravitation sind eines, zu versöhnen). Einsteins Kosmologie der geschlossenen Welt hat lediglich zur Folge, daß man neben den Grenzbedingungen für die Materieschläuche nicht auch noch eine Grenzbedingung für den unendlichfernen Saum des Feldes nötig hat; zur prinzipiellen Klärung der vorliegenden Frage leistet sie darüber hinaus meines Erachtens keinen Beitrag. Mit dem Machschen Gedanken, daß die träge Masse eines Körpers auf einer Wechselwirkung mit den Massen des Universums beruht, kann ich mich nach der hier vertretenen Auffassung des Massenbegriffs erst recht nicht befreunden.

wir weiter schließen, daß *Ladung und Masse*, wenn wir sie auch nur als Fluß in dem extensiven, das Teilchen umgebenden Felde definieren können, doch als *Eigenschaften des Teilchens selber* anzusprechen sind. Den Gegensatz von Beharrung und Einstellung kann man sich gut klar machen an dem Beispiel eines rotierenden Kreisels — die Richtung seiner Achse, in einem Augenblick willkürlich, überträgt sich von Moment zu Moment durch Beharrung — und einer Magnetnadel, deren Richtung sich in jedem Augenblick unabhängig von der Vergangenheit auf das Magnetfeld einstellt. Von einer rein der Beharrungstendenz folgenden Verpflanzung haben wir a priori keinen Grund anzunehmen, daß sie integrabel sei, d. h. unabhängig vom Wege, auf welchem sich die Verpflanzung vollzieht. Aber sei das auch der Fall, wie z. B. für die Achse des rotierenden Kreisels im Euklidischen Raum; es werden dennoch zwei Kreisel, die von demselben Punkte mit gleicher Achsenstellung ausgingen und sich nach Ablauf einer sehr langen Zeit wieder treffen, beliebige Abweichungen der Achsenstellung aufweisen, da sie ja niemals vollständig gegen jede Einwirkung isoliert werden können.

Auf der Erhaltung der Masse und Ladung beruht es nach der mit Quantenansätzen operierenden Bohrschen Atomtheorie, daß bei der Bewegung eines Atoms *die Radien der Kreisbahnen seiner Elektronen und die Frequenzen des ausgesendeten Lichtes* erhalten bleiben. Ebenso wird man schließen können, daß in einem kristallinischen Medium die Gitterabstände erhalten bleiben. Die Frequenzen der Spektrallinien und die Länge eines materiellen Maßstabes sind daher gleichfalls Größen, die sich durch eine in jedem Augenblick neu erfolgende Einstellung auf das Gleichgewicht erhalten. Das geht auch schon daraus hervor, daß ich *diesem* Maßstab an *dieser* Feldstelle nicht willkürlich anstatt der Länge, die er jetzt einnimmt, irgendeine andere, die doppelte oder dreifache, hätte geben können, wie ich ihm die Richtung beliebig vorschreiben kann; und daß die Spektrallinien der Atome sich von der Vorgeschichte als unabhängig erweisen. Wenn Einstein die Maßbestimmung im Äther mit Hilfe von Maßstäben und Uhren *definiert*, so kann man das nur als eine vorläufige Anknüpfung an die Erfahrung gelten lassen, wie etwa auch die Definition der elektrischen

Feldstärke als ponderomotorische Kraft auf die Einheitsladung. Hernach muß sich hier das Verhalten der Ladung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, dort das Verhalten der Gitterabstände in einem kristallinischen Medium unter dem Einfluß des metrischen Feldes als eine Folgerung der entwickelten Theorie ergeben. Und auf dem eben angedeuteten theoretischen Zusammenhang scheint mir die Erhaltung der (mit Hilfe der lokalen Metrik des Feldes zu bestimmenden) Maßstablängen und Uhrperioden zu beruhen.

Mit den letzten Erwägungen rühren wir an die physikalischen Grundlagen der „erweiterten Relativitätstheorie"; darauf gehe ich näher in der zu Anfang erwähnten Note ein.

(Eingegangen 28. Mai 1921.)

5. *Über die Balmerserie des Wasserstoffs;* von E. Gehrcke und E. Lau.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Tafel II.)

Die Energieverteilung in den Spektrallinien hat, wie bekannt, Interesse vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie. Man nimmt an, daß bei Abwesenheit störender Effekte, wie besonders Druck, elektrisches und magnetisches Feld, die Energieverteilung in einer einzelnen Spektrallinie sich nur gemäß dem Dopplerschen Prinzip auf einen gewissen Spektralbereich verteilt, der durch die Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle gegeben ist und durch Temperatur und Molekulargewicht bestimmt wird. Die bei den verschiedenen chemischen Elementen gewonnenen Messungen von Michelson[1]) bestätigen diese Auffassung zwar in einer großen Anzahl von Fällen; gerade beim Wasserstoff, welcher von allen Elementen die breitesten Spektrallinien aufweist und aus diesem Grunde am leichtesten zu untersuchen ist, läßt aber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besonders zu wünschen übrig.[2]) Wir haben uns im Verfolg einer von Hrn. W. Wien ausgegangenen Anregung der Aufgabe unterzogen, die Sachlage zu klären und dabei die im folgenden beschriebenen Ergebnisse über die Feinstruktur, Intensitätsverteilung und Breite der Wasserstofflinien erhalten. Wir teilen im folgenden zunächst nur unsere Beobachtungen an der Balmerschen Serie mit; über das sogenannte Viellinienspektrum soll später berichtet werden.

§ 1. In einer früheren Mitteilung[3]) haben wir unsere Lichtquelle für die Erzeugung von Wasserstoffspektren be-

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) 26. S. 280. 1892.

2) Vgl. hierüber die Zusammenstellung von O. Schönrock, Ann. d. Phys. 20. S. 995. 1906.

3) E. Gehrcke u. E. Lau, Physik. Zeitschr. 21. S. 634—635. 1920.

schrieben, welche uns instand setzte, das Spektrum unter Ausschaltung des hier sehr störenden Starkeffektes zu erzeugen und Linienverbreiterungen, die durch den Starkeffekt bedingt sind, zu vermeiden. Außer dem dort beschriebenen Rohr haben wir auch noch Rohre von 2, 3 und 5 cm lichter Weite und einer Länge bis zu 2,5 m hergestellt. In allen diesen Rohren beobachteten wir im Einklang mit Wood[1]), daß für die Entstehung der Balmerserie die Anwesenheit von Wasser*dampf* günstig ist, im Gegensatz zur Entstehung des Viellinienspektrums, das besser im *trockenen* Wasserstoff zur Ausbildung kommt. Die Träger der Balmerserie, neutrale Wasserstoff*atome*, bilden sich also offenbar unter Mitwirkung von Wasser*dampf* in größerer Zahl als in *trockenem* Wasserstoff. Es weist also schon diese Beobachtung der Wirkung des Wasserdampfes auf das Spektrum des Wasserstoffs darauf hin, daß die Träger der Balmerserie und des Viellinienspektrums verschieden sind.

Das Licht der Wasserstoffröhren fiel auf den Spalt eines Interferenzspektroskops nach Lummer-Gehrcke; an Stelle des Okulars konnte eine Kamera zur photographischen Aufnahme der Linien gesetzt werden. Zur Bestimmung der Breite, auch genannt „Halbweite" der Linien wurden folgende Wege beschritten:

a) Es wurde nach dem Vorgange von Stark[2]) der Spalt des Kollimators in zwei Hälften geteilt, die verschieden stark beleuchtet werden. Hierzu diente uns eine auf die Achse eines kleinen Elektromotors (110 Volt, 50 Watt) aufgesetzte Blende, welche so eingerichtet war, daß sie während einer halben Umdrehung die untere Hälfte 1 des Kollimators beschattete, während die obere Kollimatorhälfte 2 dauernd frei blieb. Es empfing so die obere Kollimatorhälfte 2 doppelt so viel Licht als die untere 1. Auf der Photographie erhält man so zwei halbe Spaltbilder, deren Beleuchtungsstärken sich wie 2 : 1 verhalten, und man braucht jetzt nur auf der stärker beleuchteten Spalthälfte 2 sich diejenige Schwärzung zu suchen, welche mit der stärksten Schwärzung der schwächer beleuchteten Spalthälfte 1 gleich stark ist; der Abstand der beiden, auf diese

1) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) 97. S. 455. 1920.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. S. 463—464. 1911.

Weise gefundenen Intensitäten auf jeder Seite eines Hauptmaximums in 2 bestimmt dann die „Halbweite" der Spektrallinie.

Am besten geschieht auf diese Weise die Bestimmung der halben Intensitäten und damit der Halbweite der Linie, wenn man in der Lage ist, die Photographie mittels Kochschen Registrierphotometers auszuphotometrieren. Dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Koch und Goos vom Physikalischen Institut der Universität Hamburg konnte eine derartige Registrierung vorgenommen werden. Fig. 1 stellt eine

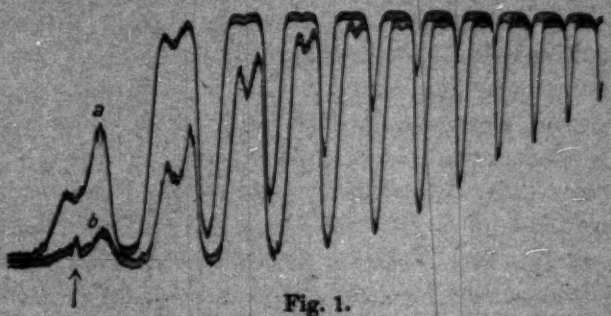


Fig. 1.

solche Kurve der Intensitätsverteilung von Interferenzen der Linie H_α dar, und zwar die obere Kurve *a* bei doppelter Intensität als die untere *b*; der Pfeil bezeichnet eine Zacke, hervorgerufen durch einen kleinen Fehler der Originalplatte. Wir möchten nicht versäumen, den Herren Koch und Goos auch an dieser Stelle herzlichst für ihre Bemühungen zu danken.

b) Die Helligkeitsverteilungskurve und damit auch die Halbweite der Linien wurde ferner auf folgende Weise gewonnen: der Spalt des Kollimators wurde von oben nach unten mit kontinuierlich zunehmender Lichtstärke beleuchtet, indem eine solche Blende auf die Achse des kleinen Elektromotors (vgl. oben bei a)) gesetzt wurde, daß eine kontinuierliche Skala von Beleuchtungsstärken in der Spaltebene erzielt wurde. Diese Blende hatte in den endgültigen Versuchen[1]) folgende Gestalt: zwei einander gleiche, aus Blech geschnittene, gleichschenklige

1) Bei Vorversuchen benutzte andere Blendenformen, bestehend aus schräg abgeschnittenen Kreiszylindern u. dgl. wurden wegen der verwickelteren Auswertung der mit ihnen erhaltenen Photographien wieder verlassen und mögen hier übergangen werden.

Dreiecke wurden so gebogen, daß sie mit ihren Grundlinien auf der Peripherie einer Kreisscheibe standen, also mit ihren Flächen in der Mantelfläche eines Kreiszylinders lagen. Fig. 2 stellt eine solche Blende dar; die Spitzen der beiden Dreiecke sind A und B, ihre Grundlinien stoßen in den Punkten C und D zusammen. Die Dreiecke sind auf eine kreisförmige Messingscheibe fest aufgelötet, die auf einer Achse E[1]) sitzt, welche ihrerseits mittels Übertragung durch einen Gummischlauch G an die Achse des kleinen Elektromotors (vgl. oben bei a)) gekoppelt war. Das Licht fiel in Richtung der Pfeile, fast senkrecht zur Fläche der Dreiecke $ACBD$, auf die Blende und von da auf den dicht dahinter stehenden Spalt des Kollimators. Bei Umdrehung um die Achse E wurde eine Spaltbeleuchtung erzielt, deren Intensität proportional der Spaltlänge, von der Grundlinie CD gerechnet, war: es entspricht den Punkten C, D und der Kreisscheibe die Beleuchtungsstärke 0, den obersten Punkten A und B der Blende die volle Beleuchtungsstärke. Dazwischen liegen, proportional dem Abstand von der Nullinie CD verteilt, die übrigen Werte der Beleuchtungsstärke.

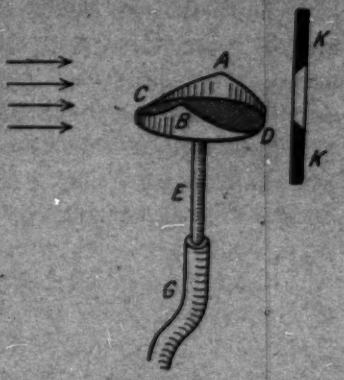


Fig. 2.

Die Interferenzstreifen des Plattenspektroskops werden nun derartig erzeugt, daß ihre Richtung in der Brennebene des Beobachtungsfernrohres parallel zur Achse der rotierenden Blende steht. Es werden so die einzelnen Interferenzstreifen mit variabler Helligkeit erzeugt, und zwar ist die Helligkeit proportional dem Abstand von der Null-Linie. Dementsprechend sind die Interferenzstreifen *am längsten* da, wo die Beleuchtung am stärksten, also im Hauptmaximum, und es wird die Intensitätsverteilung in einem Interferenzstreifen durch verschiedene *Länge* des Interferenzstreifens angegeben. So erhaltene Bilder der Interferenzstreifen sind auf Taf. II, Fig. *a*, *b*, *c*, in etwa 4facher Vergrößerung der Originale wiedergegeben; die Umgrenzungskurve der hellen Flächen verbindet diejenigen Punkte,

1) Die Axe E war durch Kugellager (in Fig. 2 fortgelassen) gehalten.

bei denen die Beleuchtungsstärke gerade den Schwellenwert der Empfindlichkeit der photographischen Platte erreicht, und es stellt also jede Umgrenzungskurve die „Intensitätsverteilung" der einzelnen Spektrallinie dar, wobei der Maßstab der Ordinaten noch näher zu erörtern ist (vgl. folgenden § 2). Die Schärfe der Umgrenzungskurve hängt von der Schärfe der Empfindlichkeitsgrenze der photographischen Platte ab; die Umgrenzungskurve ist um so schärfer, je plötzlicher die Empfindlichkeitsgrenze der photographischen Platte einsetzt.

Die auf Taf. II dargestellten Bilder sind auf Agfa- und Hauffplatten aufgenommen und durch viermaliges Umkopieren mit Graphosplatten (photomechanische Platte) gewonnen, wodurch die Umgrenzungskurven schärfer geworden sind als bei der als Ausgang gewählten Aufnahme; sie sind ohne Retouche hergestellt.

§ 2. Zur Auswertung der wie auf Taf. II erhaltenen Helligkeitsverteilungskurven ist folgendes zu berücksichtigen:

Man entnimmt, je härter die Bilder kopiert sind, um so schärfer eine Umgrenzungskurve, die für die Intensitätsverteilung der Linie charakteristisch ist. Diese Umgrenzungskurve ist eine „Kurve gleicher Schwärzung". Die Schwärzung jedes Punktes dieser Kurve ist jedoch durch verschiedene Umstände bedingt. Betrachten wir beispielsweise die Verhältnisse an der höchsten Stelle einer Umgrenzungskurve (Fig. 3), also im Maximum M. Die Linie OO sei die Null-Linie, d. h. diejenige, welche die Beleuchtungsintensität 0 hat. Das Maximum M hat dann eine gewisse Zeitdauer hindurch Licht empfangen, und es ist diese Zeitdauer durch den Abstand t von OO gegeben, sofern die in § 1, Fig. 2, benutzte rotierende Blende mit der Spaltlänge proportionaler Spaltbeleuchtung angewendet wurde. Die Schwärzung ist[1]) durch das Produkt aus Beleuchtungsintensität J und Beleuchtungszeit t, also durch die Größe $J \cdot t$ gegeben. Das gleiche ist der Fall für irgendeinen andern Punkt M_1 der Umgrenzungskure, die Schwärzung ist also hier

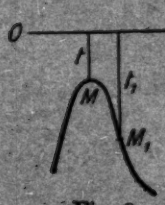


Fig. 3.

1) Unter Voraussetzung des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes, welches nach den Versuchen von Weber, Ann. d. Phys. 45. S. 801. 1915 tatsächlich gilt, wenn, wie bei uns, intermittierende Beleuchtung angewandt wird.

durch eine Größe $J_1 \cdot t_1$ gegeben. Da nun beide Punkte M und M_1 auf *derselben* Schwärzungskurve liegen, so folgt mithin

$$It = I_1 t_1,$$

also:

$$(1) \qquad I_1 = I \cdot \frac{t}{t_1}.$$

Die Gleichung (1) vermittelt die Herstellung der Intensitätsverteilungskurve, wie ohne weiteres ersichtlich ist. Sucht man nur die Größe der „Halbweite" (auch halbe „Breite der Linie" genannt), so hat man allein diejenige Ordinate t_1 zu suchen, welche $= 2t$ ist; der senkrechte Abstand der beiden Ordinaten t und t_1 gibt dann die gesuchte Halbweite.

Nun sind in Wirklichkeit die Dinge nicht ganz so einfach wie es nach der bisherigen Darstellung zunächst erscheint, sondern es ist die Schwärzung des Punktes M der Umgrenzungskurve wie jedes andern Punktes M_1 noch durch mehrere Umstände bedingt:

a) von einer die Platte gleichmäßig bedeckenden, allgemeinen Schwärzung s, welche kurz als Plattenschleier zu bezeichnen wäre.

b) Im Punkte M hat man nicht allein *eine* Wellenlänge λ, sondern auch die Intensitäten Σi aller in dem Bereich der Spektrallinie sonst vorhandenen Wellenlängen. Dies rührt daher, daß die Größen i für jedes λ von der Intensitätsverteilungskurve der Interferenzen abhängen. Die Belichtungszeit der Größen Σi beträgt t im Punkte M.

c) Ferner hat man im Punkte M noch Schwärzung infolge eines kontinuierlichen Spektrums, das jedem Linienspektrum, mehr oder weniger stark, beigegeben ist. Die Schwärzung dieses kontinuierlichen Spektrums ist der Zeit t proportional und kann $= J \cdot t$ gesetzt werden.

Die Gesamtschwärzung im Punkte M beträgt hiernach:

$$I \cdot t + s + \Sigma i \cdot t + J \cdot t.$$

Entsprechend beträgt die Gesamtschwärzung im Punkte M_1:

$$I_1 \cdot t_1 + s + \Sigma i_1 t_1 + J \cdot t_1.$$

Beide Ausdrücke sind einander gleich, und es ergibt sich statt der Gleichung (1):

$$(2) \qquad I \cdot t + s + \Sigma i \cdot t + J \cdot t = I_1 t_1 + s + \Sigma i_1 t_1 + J \cdot t_1.$$

Hieraus folgt:

$$(3) \qquad I_1 = I \cdot \frac{t}{t_1} - \frac{t_1 - t}{t_1} J - (\Sigma i_1 t_1 - \Sigma i t),$$

oder:

$$(4) \qquad I_1 = (I + J) \frac{t}{t_1} - J - (\Sigma i_1 t_1 - \Sigma i t).$$

Gegenüber Gleichung (1) enthält (3) oder (4) also Korrektionsgrößen. Da $t_1 > t$ und auch $i_1 > i$, so ist die Größe I_1 *kleiner* als die Größe $I \cdot \frac{t}{t_1}$; man fände bei *Nicht*berücksichtigung der Einflüsse b), c) Werte von I_1, die *zu groß* sind, und demgemäß auch Werte der „Halbweite", die zu groß sind.

Zur Erzielung möglichst genauer Messungen ist der Einfluß der unter b) und c) genannten Umstände durch passende Wahl der Versuchsbedingungen herabzudrücken. Der unter a) genannte Einfluß fällt von selbst fort (vgl. oben), die unter b) und c) gegebenen Einflüsse jedoch nicht. Nun kann man das kontinuierliche Spektrum (vgl. oben b) und c)) durch Verwendung eines möglichst engen Kollimatorspalts und durch tunlichste Vergrößerung der im Strahlengang befindlichen Vordispersion herabdrücken; die Intensitätsverteilungskurve der Interferenzen hat ihren günstigsten Verlauf dicht an der Grenze des streifenden Austritts der reflektierten Strahlen. Diese Bedingungen waren in der im folgenden § 3 beschriebenen Versuchsanordnung einigermaßen erfüllt.

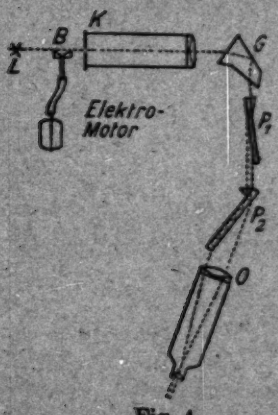


Fig. 4.

§ 3. Die optische Anordnung zur photographischen Aufnahme der Wasserstofflinie war folgende:

Die Lichtquelle L (vgl. § 1) entsandte ihr Licht auf den Kollimatorspalt K, vor dem die rotierende Blende B (vgl. § 1, Fig. 2) angebracht war. Das Licht ging dann durch das Glasprisma G und durch die planparallele Glasplatte P_1. Dies ist die gewöhnliche Anordnung des Interferenzspektroskops. Nun fiel aber das von P_1 herkommende Licht nicht sofort auf das Objektiv O der photographischen Kamera (bzw. des Beobachtungs-

fernrohrs), sondern es durchsetzte noch eine zweite planparallele Glasplatte P_2. Während die Platte P_1 so gestellt war, daß das Licht nahezu streifend (Austrittswinkel $> 89°$) die Platte verließ, war die Platte P_2 so in den Strahlengang eingefügt, daß das Licht bei *kleineren* Austrittswinkel, bei etwa 85°, die Platte P_2 durchsetzte. Hierdurch wird folgendes erreicht:

1. werden die Interferenzstreifen der Platte P_1 von parallelen, sehr feinen, nahezu äquidistanten Interferenzstreifen der Platte P_2 durchzogen, so daß die einzelnen Teile der Interferenzstreifen von P_1 durch dunkle, feine Zwischenräume voneinander getrennt werden. Hierdurch werden beim Entwickeln der photographischen Platte die Störungen vermindert, welche stark belichtete, einander benachbarte Teile der Platte aufeinander ausüben;

2. es werden die Interferenzstreifen der Platte P_1 durch die Prismenwirkung der Platte P_2 vergrößert (etwa auf das 3—4fache). Die Platte P_2 wirkt also hier wie eine Zylinderlinse, indem sie in *einer* Richtung vergrößert, in der dazu senkrechten Richtung *keine* Änderung der Vergrößerung bewirkt;

3. es wird der Abstand der Interferenzen der Platte P_1 gleichmäßiger;

4. es wird die Intensität der Hauptmaxima der Platte P_1 gleichmäßiger.

Der Spalt des Kollimators muß recht eng gemacht werden, damit das kontinuierliche Spektrum möglichst unterdrückt wird. Es konnten, je nach der Lichtstärke der einzelnen Linien, in Bruchteilen einer Stunde bzw. in mehrstündiger Expositionsdauer Bilder von einzelnen Linien der Balmerserie gewonnen werden. Einige derartige Aufnahmen sind in Taf. II in etwa 4facher Vergrößerung wiedergegeben.

§ 4. Die Ausmessung der Platten ergab nach den in § 2 a) und b) angegebenem Verfahren Werte für die Halbweite, Intensitätsverteilung und Komponentenabstände der einzelnen Linien, zu denen folgendes zu sagen ist.

Die auf Taf. II wiedergegebenen Aufnahmen, deren Nullinie mit der oberen Kante der Bilder *a*, *b* und *c* zusammenfällt, wurden ausgemessen, indem pro Millimeter auf der Kopie das zugehörige Ordinatenverhältnis t/t_1 entnommen

wurde[1]), wo t und t_1 die auf S. 568, Fig. 3, dargestellte Bedeutung haben. Zu diesen experimentellen Werten, die durch die Kreuze in Fig. 5—7 dargestellt sind, wurden dann in An-

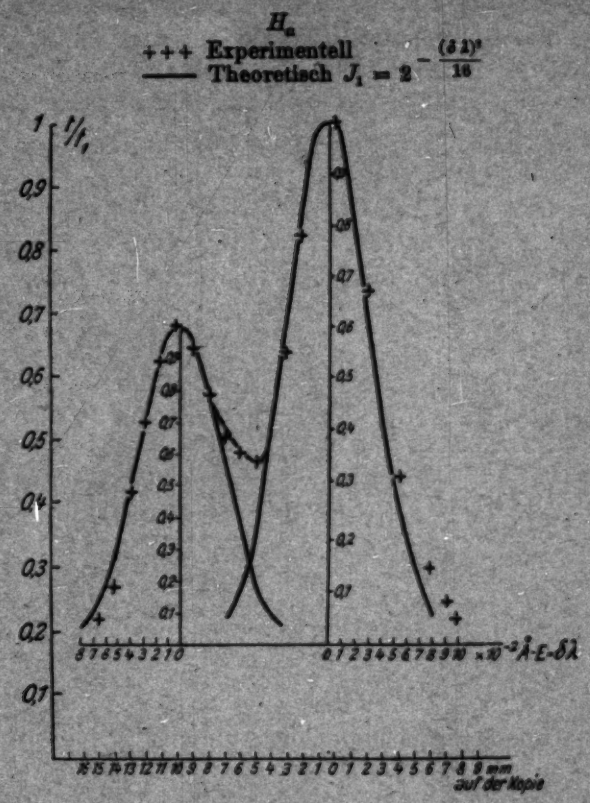


Fig. 5.

lehnung an Gleichung (4) Kurven für die Intensität I_1 als Funktion von t/t_1 gezeichnet. Zur theoretischen Auswertung ist, wie aus (4) folgt, eine Konstante von jeder Ordinate in Abzug zu bringen; das Glied $\Sigma i_1 t_1 - \Sigma i t$ wurde, da nur klein[2]), außer Betracht gelassen. So erhielt man die in Figg. 5

1) Und zwar unter Berücksichtigung der Intensitätsänderung der Interferenzmaxima verschiedener Ordnungen. Vgl. hierzu P. P. Koch, Ann. d. Phys. 34. S. 377. 1911.

2) Es beträgt nämlich weniger als etwa 1 Proz., wie aus dem Verlauf der Intensitätsverteilungskurve zu schließen ist. Vgl. z. B. O. Lummer und E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 10. S. 471. 1903.

bis 7 gezeichneten Intensitätsverteilungskurven, die sich, wie ersichtlich, durch die Gausssche Fehlerkurve e^{-a^2} darstellen lassen; die stärkere (rechte) Welle ist die kürzere. Diese theore-

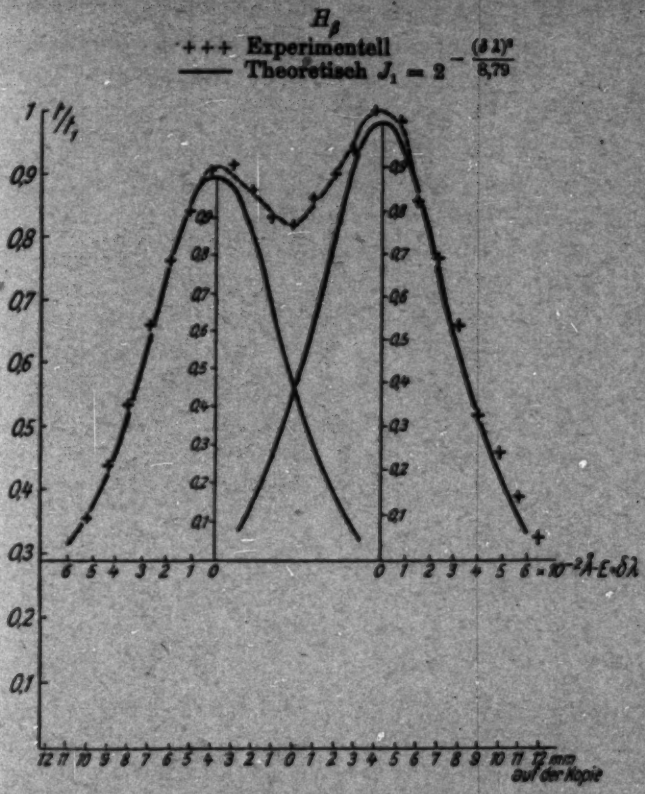


Fig. 6.

tischen Kurven bestätigen die von Rayleigh gegebene Ableitung der Intensitätsverteilung einer einzelnen Spektrallinie, welche für die Geschwindigkeitsverteilung der leuchtenden Träger die Maxwellsche voraussetzt. Die für die drei Linien H_α, H_β und H_γ gefundenen Verteilungen entsprechen derselben Temperatur von etwa 320° abs. = 50° C. Man entnimmt aus diesen Kurven die Zahlenwerte von $\Delta\lambda$, $\Delta\nu$, $\delta\lambda_{\text{beob.}}$:

λ	H_α	H_β	H_γ
$\Delta\lambda$	0,117	0,067	0,051
$\Delta\nu \cdot 10^{-9}$	8,15	8,50	8,12
$\delta\lambda$ beob.	0,040	0,031	0,027
$\delta\lambda_1$ ber.	0,042	0,031	0,027
$\delta\lambda_2$ ber.	0,030	0,022	0,019

Hierin bedeutet:

$\Delta\lambda$ den Abstand beider Komponenten einer Balmerlinie in Å.-E.,

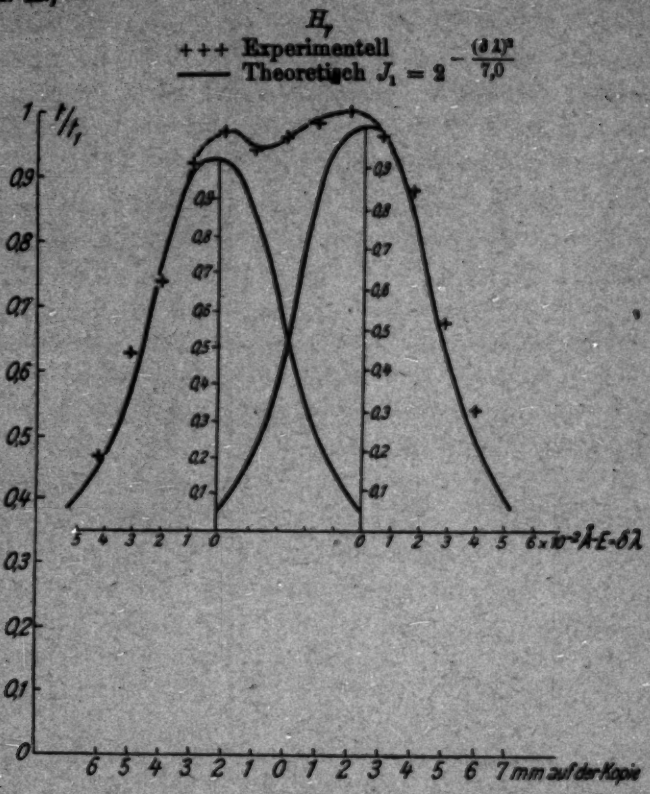


Fig. 7.

$\Delta\nu$ die Differenz der Schwingungszahlen (pro Sekunde) beider Komponenten,

$\delta\lambda$ die halbe Breite einer einzelnen Komponente („Halbweite") in Å.-E.

Die Indizes 1 bzw. 2 der berechneten Werte von $\delta\lambda$ beziehen sich auf Träger des Molekulargewichts 1 bzw. 2.

Wie man sieht, sind die Messungen im Einklang mit der auch theoretisch wahrscheinlichsten Annahme, daß die Träger der Balmerlinien H-Atome und nicht H_2-Molekeln sind. — Die Größe $\Delta\nu$ ist innerhalb der Meßgenauigkeit konstant; dies steht im Einklang mit den *verschiedenen Modellen* des Wasserstoffatoms.

Bemerkenswert ist, daß der Betrag für $\Delta\nu$ etwa um 25 Proz. kleiner gemessen wird, als er aus der theoretischen Feinstrukturkonstanten sich nach Sommerfeld berechnet. Bezüglich der Gründe für diesen Befund möchten wir uns auf die Bemerkung beschränken, daß uns in Anbetracht der Größe der gefundenen Abweichung ein Irrtum bei der Messung nicht ersichtlich ist; übrigens fanden auch frühere Beobachter Werte für $\Delta\nu$, die sich den von uns gefundenen gut annähern.[1])

§ 5. Als wir versuchten, das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten der Balmerlinie zu messen, beobachteten wir folgende, bisher unseres Wissens nicht bemerkte Eigentümlichkeiten: Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten, z. B. von H_α, hängt von der Erzeugungsart und von der Lichtquelle ab. Dies soll kurz durch die Figg. *d* und *e* der Tafel erläutert werden, welche die Interferenzstreifen von H_α bei verschiedenen Versuchsbedingungen wiedergeben.

Fig. *d* auf Taf. II bezieht sich auf zwei kommunizierende Wasserstoffröhren *gleichen* Drucks; die Entladung war geschichtet. Bei d_1 wurde das Licht aus einer 3 cm weiten, 1,8 m langen Entladungsröhre entnommen und zeigt die beiden Komponenten von H_α etwa gleich stark. — Bei d_2 wurde das Licht aus einer ca. 1 mm weiten, kleinen Kapillarröhre entnommen, und zeigt die *lang*welligere Komponente von H_α stärker als die kurzwelligere.

Fig. *e* auf Taf. II bezieht sich auf ein und dieselbe Entladungsröhre von 3 cm Weite (wie oben), aber auf verschiedene Drucke. Bei Fig. e_1 war der Gasdruck so klein wie möglich, so daß die Entladung noch eben durchging; der Kathodendunkelraum betrug etwa 3 cm, die Entladung war ungeschichtet. Hier ist die *kurz*wellige Komponente von H_α die stärkere, im Gegensatz zu Fig. d_2 auf Taf. II. — Bei Fig. e_2 war der Druck größer, die Entladung geschichtet, und es ist, wie ersichtlich, die Helligkeit beider Komponenten von H_α ziemlich gleich.

Ein ähnliches Verhalten schwankender Intensität beider Komponenten fanden wir auch bei H_β, jedoch ist hier das

1) Vgl. F. Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 933. 1916; E. Gehrcke u. E. Lau, Physik. Zeitschr. 21. S. 634—635. 1920; T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) 97. S. 307—320. 1920.

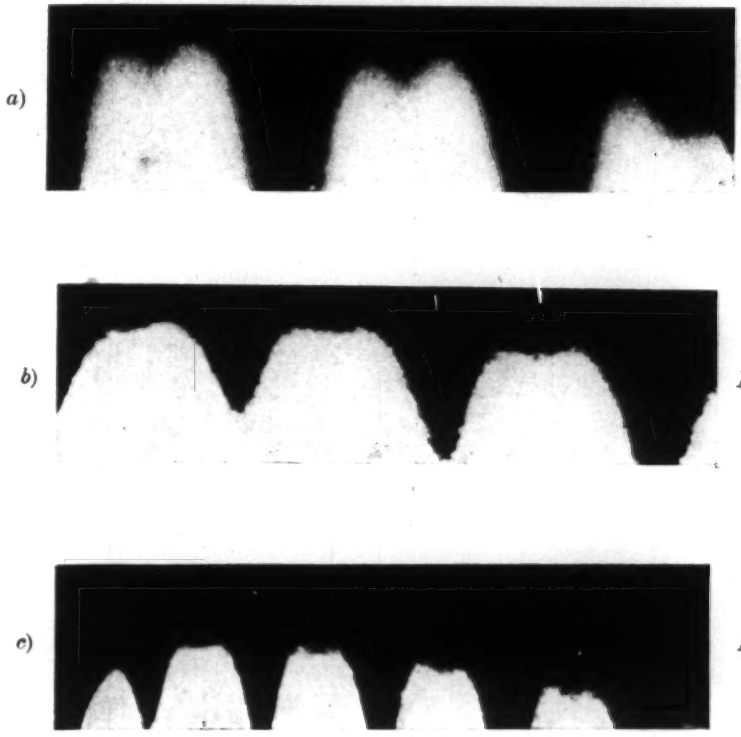
Schwanken der Intensitäten geringer. Zuweilen war beim Überwiegen einer Komponente von H_α auch bei H_β das Überwiegen der entsprechenden Komponente zu beobachten. Waren die beiden Komponenten von H_α gleich stark, so war dasselbe bei H_β der Fall. War das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten von $H_\alpha = 1{,}5$, so war es bei $H_\beta = 1{,}1$. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten von H_γ variierte kaum merklich. Bei Schwankungen des Intensitätsverhältnisses von H_α zu H_β ist es besonders die *lang*wellige Komponente von H_α, welche starke Intensitätsschwankungen aufweist. — Weder bei H_β noch bei H_α bewirkte die Veränderung des Intensitätsverhältnisses beider Komponenten ein Schwanken der Größe $\Delta\nu$.

Wenn man den Druck in 5 cm weiten Röhren sehr niedrig macht (bis zu grüner Glasfluoreszenz), so tritt bei H_α die kurzwellige Komponente stark hervor, aber es findet gleichzeitig auch ein *Unschärfer*werden der Linie statt. Die beobachteten Intensitätsveränderungen der Komponenten der Balmerserie sind möglicherweise mit den Anregungsbedingungen des Leuchtens, insonderheit mit der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen, in Verbindung zu bringen.

Nachtrag bei der Korrektur: Durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Hrn. Dr. Moll (Universität Utrecht) hatten wir die Möglichkeit, eine unserer Aufnahmen von H_α durch das Utrechter Registriermikrophotometer ausphotometriert zu erhalten. Wir danken Hrn. Dr. Moll herzlich für seine Hilfe. Die Ausmessung der Mollschen Aufnahme ergab völlige Übereinstimmung mit derjenigen der Herren Koch und Goos (vgl. oben S. 566), sowie mit den von uns aufgenommenen Photographien.

(Eingegangen 15. Juni 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



E. Gehrcke u. E. Lau.

Seite

1. Paul Fröhlich. Die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Grenzfalles der Lichtbeugung 577

2. W. Seitz (Kiel). Über die Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion einer Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht. Mit einer Vorbemerkung von P. Lenard 598

3. E. Gehrcke und L. C. Glaser. Über die Feinstruktur von Bandenspektren 605

4. P. Ehrenfest und V. Trkal. Ableitung der Dissoziationsgleichgewichten aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten 609

5. P. Lenard. Zur Wasserfalltheorie der Gewitter 639

6. E. Gehrcke. Symmetrische, miteinander gekoppelte Linien-gruppen im Bandenspektrum. (Hierzu Tafel III.) 640

7. W. Arkadiew. Die Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen und die Berechnungen von R. Gans 643

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Leopoldstraße 21.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den Satz nicht für die vorgesehenen Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag jederzeit gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls mehrere Exemplare mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf denen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitten wir an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Autoren erhalten eine Korrektur. Sie werden gebeten, die Korrekturbogen sofort nach Empfang zurückzusenden. Falls die Korrektur nicht innerhalb 8 Tagen zurückgesandt ist, kann die Aufnahme in das nächste Heft nicht garantiert werden.

Die Autoren erhalten 50 Sonderabdrücke ihrer Arbeit kostenfrei. Mehr können nur dann geliefert werden, wenn sie bei Rücksendung der Korrekturbogen auf diesen bemerkt sind.

Die Autoren sind in möglichst ausführlicher Ausführung der Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in den Korrekturbogen selbst einzuschalten). Da die Figuren selten möglichst in den Text eingedruckt werden sollen, ist die Größe der Manuskripte recht genau anzugeben, wie die Druckseite.

Bilder sind zum Beweis oder weiter auf dem Rücken des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Vorschriften der Physik" (Bilder, Figur mit Angabe der Namen und Verfassers, der Titel, Seiten- und Jahrzahl) anzubringen.

1921. № 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Die Gültigkeitsgrenze des geometrischen Gesetzes der Lichtbrechung*[1]; *von Paul Fröhlich.*

Inhaltsverzeichnis. § 1. Beschreibung der beobachteten Erscheinung. — § 2. Beobachtungsmethode. — § 3. Experimentelle Einrichtung. — § 4. Resultate der Beobachtungen.

§ 1. Beschreibung der beobachteten Erscheinung.

In bezug der Fortpflanzungsrichtung des Strahles unterscheidet die geometrische Optik zwei Fälle der Lichtbrechung.

Erstens gehe das Licht vom optisch dichterem Medium gegen das optisch dünnere. Es sei φ_1 der Einfallswinkel, φ_2 der Brechungswinkel, n der Brechungsindex vom dünneren gegen das dichtere Medium, so ist $n > 1$, dann folgt aus der elementaren Gesetzmäßigkeit der Brechung

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = n,$$

daß im Falle $\sin \varphi_1 \geqq 1/n$ Totalreflexion eintreten muß und in das dünnere Medium kein Lichtstrahl eindringen kann. Aber die theoretischen Betrachtungen und auch die experimentellen Erforschungen führten gleicherweise zu dem Resultat, daß der Lichtvektor auch im Falle der Totalreflexion in das zweite, dünnere Medium eindringt, und die Amplitude des eindringenden Vektors dem Faktor

$$e^{-\frac{2\pi z_2}{\lambda_2}\sqrt{n^2 \sin^2 \varphi_1 - 1}}$$

proportional ist. Hier bedeutet z_2 die Eindringungstiefe des Vektors und λ_2 die Wellenlänge im dünneren Medium. Die Amplitude nimmt also mit der Eindringungstiefe sehr schnell ab. Totalreflexion kann folglich nur dann eintreten, wenn die Dicke des dünneren Mediums größer ist als die Eindringungs-

1) Vorgelegt im ungarischen Original der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 18. April 1921.

tiefe des Vektors. Diese Eindringungstiefe wurde schon vielmals experimentell erforscht.

Quincke[1]) benutzte bei seinen Untersuchungen zwei Prismen. Das erste Prisma ist von zwei ebenen Flächen und von einer Kugelfläche begrenzt. Die das zweite Prisma begrenzenden Flächen sind dagegen alle eben. Man preßt die Kugelfläche des ersten Prismas an eine ebene Fläche des zweiten, so daß sich die Flächen in einem Punkte berühren. Dann bleibt zwischen den Flächen eine sehr dünne Luftschicht von ungleicher Dicke. Wenn nun das Licht durch eine ebene Fläche des ersten Prismas in dessen Medium eindringt und die Kugelfläche unter kleinerem Einfallswinkel trifft als der Grenzwinkel der Totalreflexion, dann dringt das Licht in die Luftschicht und auch in das Medium des zweiten Prismas und es entstehen im gebrochenen und im reflektierten Licht Newtonsche Farbenringe. Wenn das in das erste Prisma eindringende Licht die Kugelfläche unter größerem Einfallswinkel trifft als der Grenzwinkel der Totalreflexion, dann würde in die Luftschicht und auch in das Medium des zweiten Prismas kein Lichtstrahl eindringen können und die Newtonschen Ringe würden verschwinden. Wenn man durch das zweite Prisma gegen das erste blickt, so sollte man an der Berührungsstelle der ebenen Fläche und der Kugelfläche nur einen beleuchteten Punkt sehen. Aber in der Wirklichkeit sieht man eine beleuchtete kreisscheibenförmige Fläche. Mit Hilfe des Durchmessers des belichteten Kreises können wir die Eindringungstiefe des Vektors bestimmen. Quincke legte zwischen die Prismen optisch verschiedene flüssige Medien und benutzte polarisiertes Licht.

E. Hall[2]) benutzte denselben Grundgedanken zur genaueren und erweiterten Untersuchung dieser Erscheinung. Hall verglich seine experimentellen Resultate mit den theoretischen Ergebnissen und fand eine fast genaue Übereinstimmung.

Cl. Schaefer und G. Groß[3]) prüften die Erscheinung im Falle elektrischer Wellen mit derselben Methode.

1) Quincke, Pogg. Annalen 127. S. 199. 1866.
2) Elmer E. Hall, Physical Review 12. S. 73. 1902.
3) Cl. Schaefer u. G. Groß, Ann. d. Phys. 32. S. 648. 1910.

Gegen diese Methode erhob man den Einwurf, daß hier ein drittes Medium, nämlich das zweite Prisma die Natur der Totalreflexion stört.

W. Voigt[1]) wollte mit seiner Methode den in das zweite, dünnere Medium eindringenden Vektor sichtbar machen und nicht die Eindringungstiefe bestimmen. Diese Methode besteht darin, daß man als Grenzfläche eine unter stumpfem Winkel geknickte Fläche benutzt, so daß zu ihren beiden Seiten Totalreflexion stattfindet. Aus der Kante des Knickes tritt dann ein sehr feines Lichtbündel aus.

Diese Methode und die dazu gefügten theoretischen Bemerkungen erregten eine langdauernde und scharfe Polemik.[2])

Ich will nicht länger bei diesen allbekannten Resultaten verweilen und übergehe zum anderen, zum umgekehrten Fall der Lichtbrechung.

Es sei in der Nähe der Grenzfläche zweier optisch verschiedenen Medien, aber im optisch dünneren Medium eine punktförmige Lichtquelle. Die aus dieser ausgehenden Strahlen erleiden an der Grenzfläche der zwei Medien Brechung. Es sei φ_1 der Einfallswinkel, φ_2 der Brechungswinkel, n der der Brechungsindex des dünneren Mediums gegen das dichtere; dann ist $n > 1$ und es muß nach dem einfachen Gesetz der Brechung:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = n;$$

im Fall $\varphi_2 = \pi/2$:

$$\sin \varphi_2 = \frac{1}{n} < 1, \quad \text{also} \quad \varphi_2 < \frac{\pi}{2}$$

sein.

In diesem Falle wird zwar keine Totalreflexion auftreten, aber sämtliche gebrochene Strahlen müssen im optisch dichteren Medium innerhalb eines Kreiskegels fortschreiten, dessen Öffnungswinkel doppelt so groß ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion und dessen Achse die von der Lichtquelle gegen

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 67. S. 185. 1899.

2) Kettler, Ann. d. Phys. 67. S. 879. 1899; Voigt, Ann. d. Phys. 68. S. 135. 1899; 34. S. 797. 1911; 36. S. 866. 1911; Eichenwald; Ann. d. Phys. 35. S. 1037. 1911.

die Grenzfläche gezogene Normale ist. Nennen wir diesen Kegel den Grenzkegel der Totalreflexion. Es folgt, daß die sich im dünneren Medium befindliche punktförmige Lichtquelle,

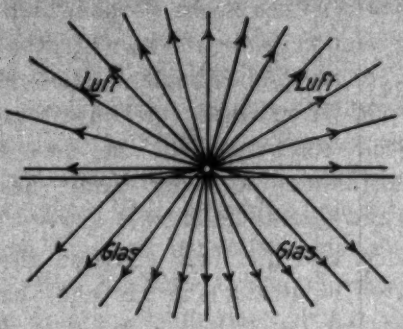


Fig. 1.

vom dichteren Medium aus betrachtet, nur innerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion sichtbar sein kann; außerhalb des Grenzkegels ist die Lichtquelle nicht sichtbar. Aber die theoretischen Betrachtungen und auch die experimentellen Forschungen beweisen, daß, wenn die punktförmige Lichtquelle sich von der Grenzfläche in sehr kleiner Entfernung, etwa in der Entfernung von der Größenordnung der Wellenlänge, befindet, dann wird sie auch außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion sichtbar. Daraus folgt daher, daß das Brechungsgesetz der geometrischen Optik die Gültigkeit verliert, wenn sich die Lichtquelle in einer sehr kleinen Entfernung von der ebenen Grenzfläche befindet. Die Theorie dieser Frage ist vollständig ausgearbeitet.[1]) Aber es ist die maximale Entfernung der Lichtquelle von der Grenzfläche experimentell noch nicht bestimmt, bei welcher die Lichtquelle außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion eben noch sichtbar ist. Mit anderen Worten: es ist experimentell diejenige Grenzentfernung einer Lichtquelle zu bestimmen, bei welcher das geometrische Gesetz der Brechung eben noch gültig ist, bzw. eben beginnt, ungültig zu werden, so daß bei größeren Entfernungen das Gesetz besteht, bei kleineren schon nicht mehr

1) J. Fröhlich, Mathematikai és Természettudományi Értesítö (Mathematische u. naturwissensch. Berichte, Budapest) 36. S. 453—517. 1916.

gilt, bzw. wie diese Maximale oder Grenzentfernung von der Wellenlänge des Lichtes von dem Beobachtungswinkel, von dem Brechungsindex und von dem Polarisationszustande abhängt.

§ 2. Die Beobachtungsmethode.

Bei der Bestimmung dieser Entfernung ist die größte, fast unüberwindliche Schwierigkeit, daß man eine Lichtquelle von der Grenzfläche zweier Medien in sehr kleine Entfernung, in eine Entfernung von einigen Wellenlängen setzen und auch diese Entfernung genau bestimmen muß. Es ist nicht möglich, eine primäre Lichtquelle, wenn sie auch z. B. die Spitze einer glühenden Nadel wäre, in eine so kleine Entfernung zu setzen, weil der Ort der Spitze sich wegen der Glühung fortwährend verändert und eigentlich durchaus nicht punktförmig ist, daher kann man auch die Entfernung nicht bestimmen. Ich benutzte daher auf Anraten des Herrn Prof. J. Fröhlich, der diese Entfernung qualitativ schon öfters beobachtet hatte, eine sekundäre Lichtquelle. Als eine solche diente mir ein Punkt einer intensiv beleuchteten Furche, welche auf eine Fläche eines Prismas gezogen war und zur Grenzfläche diente eine glatte Fläche eines zweiten Prismas. Es wäre zwar vorteilhaft, statt Prismen Glashalbkugeln zu benutzen, jedoch war deren Herstellung und geeignete Montierung in den letztverflossenen Jahren nicht gut möglich. Der horizontale Durchschnitt der Prismen ist ein gleichschenkeliges Dreieck und die Hypothenusenflächen der beiden sind Kugelflächen von sehr großem Krümmungsradius. Ich bezeichne das erste Prisma mit I, das zweite mit II (Fig. 2). Die Brechungswinkel haben folgende Werte:

$$\alpha_{\mathrm{I}} = 80^\circ 7' 10'', \quad \beta_{\mathrm{I}} = 49^\circ 55' 20'', \quad \gamma_{\mathrm{I}} = 49^\circ 57' 30''$$

und

$$\alpha_{\mathrm{II}} = 79^\circ 58' 30'', \quad \beta_{\mathrm{II}} = 50^\circ 5' 10'', \quad \gamma_{\mathrm{II}} = 49^\circ 56\ 20''.$$

Die Prismen kann man in einen Messingrahmen setzen und mit Schrauben bei den Kanten α zusammenpressen, so daß sich die Kugelflächen berühren. Bei solcher Einrichtung würden die Prismen aber entweder fortwährend in Berührung sein oder beim Nachlassen der Schrauben würden sie nicht

fest in dem Rahmen stehen. Deshalb zog ich auf der Kugelfläche des Prismas II längs der Kanten β_{II} und γ_{II} eine sehr dünne und schmale Schicht flüssigen Gummis. Nach Trocknung der Gummischichten war es möglich, wegen der Elastizität derselben die Prismen bis zur Berührung zusammen zu pressen und auch voneinander zu entfernen, so daß sie auch nach Lockerung der Schrauben noch fest im Rahmen standen.

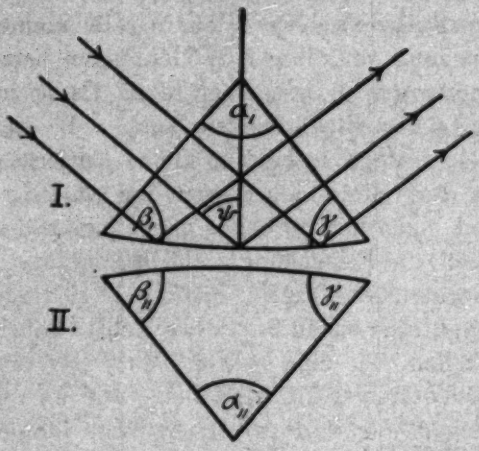


Fig. 2.

Durch die Mitte der Kugelfläche des Prismas I ist eine Furche gezogen. Die Furche ist sehr fein, bei gewöhnlichem Anblick kaum bemerkbar. Die Richtung der Furche ist horizontal, aber sie knickt in der Mitte in einem stumpfen Winkel. Diesen Knickpunkt kann man gut beobachten und auch fixieren. Wenn die Kugelfläche des Prismas I wie Fig. 2 zeigt, mit sehr intensivem Lichte beleuchtet wird, so werden die matten Teilchen der Furche zu sekundären Lichtquellen, welche nach allen Richtungen Strahlen zerstreuen. Die Tiefe der Furche liegt natürlich nicht an der Fläche des Prismas, sondern tiefer, aber beide Ränder der Furche müssen in der Prismenfläche liegen. Der Knickpunkt dieser intensiv beleuchteten Furche diente als sekundäre Lichtquelle. Diese punktförmige Lichtquelle sendet das Licht in das optisch dünnere Medium und man kann sie mit Hilfe der Schrauben und den Gummischichten von dem zweiten Prisma, bzw. von der Grenz-

fläche des dichteren Mediums beliebig entfernen oder dazu nähern.

Die sich zwischen den Kugelflächen der Prismen befindliche Luftschicht oder eine in den Zwischenraum gesetzte Flüssigkeit war das optisch dünnere, das zweite Prisma das optisch dichtere Medium. Die Grenzfläche war die Kugelfläche des Prismas II. Die Grenzfläche kann man bei der gewöhnlichen Brechung innerhalb der Fehlergrenzen der Messung als eben betrachten, weil der Krümmungsradius sehr groß ist.

Die zwei Prismen geben daher eine Methode, mit deren Hilfe man eine punktförmige Lichtquelle von der Grenzfläche in beliebig kleine Entfernung setzen kann und diese Entfernung kann man auch mit den Newtonschen Farbenringen genau bestimmen. So ist es möglich, mit dieser Methode die am Ende des § 1 erwähnte Grenz- oder Maximalentfernung zu bestimmen und das ist um so wichtiger, weil diese Entfernung auf theoretischem Wege nicht bestimmbar ist.

Die Lichtstrahlen einer intensiven primären Lichtquelle dringen durch eine ebene Fläche des Prismas I in die Glasmaterie derselben (Fig. 2) und werden an der Kugelfläche total reflektiert, können daher nicht in die Luftschicht und in das Prisma II eindringen, diese Strahlen würden in dem Prisma II nur die Beobachtung stören, weil diese nur zur Beleuchtung der Furche dienen.

Es sende die primäre Lichtquelle natürliches, nicht polarisiertes Licht aus und es sei das Quadrat des zeitlichen Mittelwertes der Amplitude in einer schwingenden Richtung Σa^2, so hat das aus einem Punkte der Furche zerstreute und in das Medium des Prismas II außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion gesendete Licht gemäß der Theorie[1]) die Intensität:

$$(\mathrm{I}) \quad J = e^{-\frac{4\pi z_2}{\lambda_2}\cdot\sqrt{n^2\sin^2\varphi_2 - 1}} \frac{4}{r_2^2} \frac{n^2\cos^2\varphi_2}{n^2-1}\left[1 + \frac{n^2\sin^2\varphi_2 - 1}{n^2\sin^2\varphi_2 - \cos^2\varphi_2}\right] K\cdot\sum a^2.$$

1) J. Fröhlich, Mathematikai és Természettudományi Értesitö (Mathematische u. naturwissensch. Berichte, Budapest) **36**. S. 501—507. 1916.

Dabei bedeutet r^2 die Entfernung der Furche vom beobachtenden Auge, n den relativen Brechungsindex der Glasmaterie des Prismas II und der Luft, oder der sich im Zwischenraum statt Luft befindlichen Flüssigkeit, φ_2 den Winkel zwischen dem Einfallslot und der Beobachtungsrichtung, z_2 die Entfernung des Randes der Furche, bzw. der sekundären Lichtquelle von der Kugelfläche des Prismas II und K einen Proportionalitätsfaktor.

Ist das primäre Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, dann ist:

$$\text{(II)}\quad J_s = e^{-\frac{4\pi z_2}{\lambda_2}\cdot\sqrt{n^2\sin^2\varphi_2-1}}\cdot\frac{4}{r_2^2}\cdot\frac{n^2\cos^2\varphi_2}{n^2-1}\cdot\frac{n^2\sin^2\varphi_2-1}{n^2\sin^2\varphi_2-\cos^2\varphi_2}\cdot K\cdot a^2.$$

Ist das primäre Licht parallel zur Einfallsebene polarisiert, dann ist:

$$\text{(III)}\qquad J_p = e^{-\frac{4\pi z_2}{\lambda_2}\cdot\sqrt{n^2\sin^2\varphi_2-1}}\cdot\frac{4}{r_2^2}\,\frac{n^2\cos^2\varphi_2}{n^2-1}\cdot K\cdot a^2.$$

Aus diesen Ausdrücken ist ersichtlich, daß die Intensität des durch einen Punkt des Randes der Furche zerstreuten Lichts außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion mit der Entfernung der Furche von der Kugelfläche des Prismas II, nämlich (z_2) und mit der Beobachtungsrichtung (φ_2) sehr schnell abnimmt. Man kann aber die maximale (z_2) Entfernung, bei welcher der Knickpunkt der Furche von einer bestimmten Beobachtungsrichtung (φ_2) noch sichtbar ist, oder diese Grenzentfernung, bei welcher das Brechungsgesetz der geometrischen Optik seine Gültigkeit verliert, mit Hilfe dieser Ausdrücke nicht berechnen, daher ist diese Entfernung nur durch experimentelles Verfahren bestimmbar.

§ 3. Experimentelle Einrichtung.

Als primäre Lichtquelle diente der Krater einer Bogenlampe der Firma Zeiß, deren Kohlenstifte senkrecht zueinander stehen. Der vom Krater ausgehende divergente Strahlenkegel (Fig. 3) ging durch einen in der Entfernung von 20 cm stehenden starken Kondensator (K) und durch eine in der Entfernung von 40 cm stehende Sammellinse von 15 cm Brennweite; dadurch wurde der divergente Strahlenkegel

parallel. Zwischen dem Kondensor und der Sammellinse war eine genügend homogene farbige Glasplatte (G) in den Weg der Lichtstrahlen gestellt. Das Prismenpaar war senkrecht auf die mittlere Platte eines großen Jamin-Sénarmont-schen Polarisationskreises aufgestellt, dessen Mitte 130 cm vom Krater entfernt war. Das parallele Strahlenbündel trifft nun senkrecht die durch die Kante α_1 und β_1 bestimmte Fläche des im Messingrahmen befestigten Prismas I. Das Bündel tritt ohne Richtungsänderung in die Glasmaterie der-

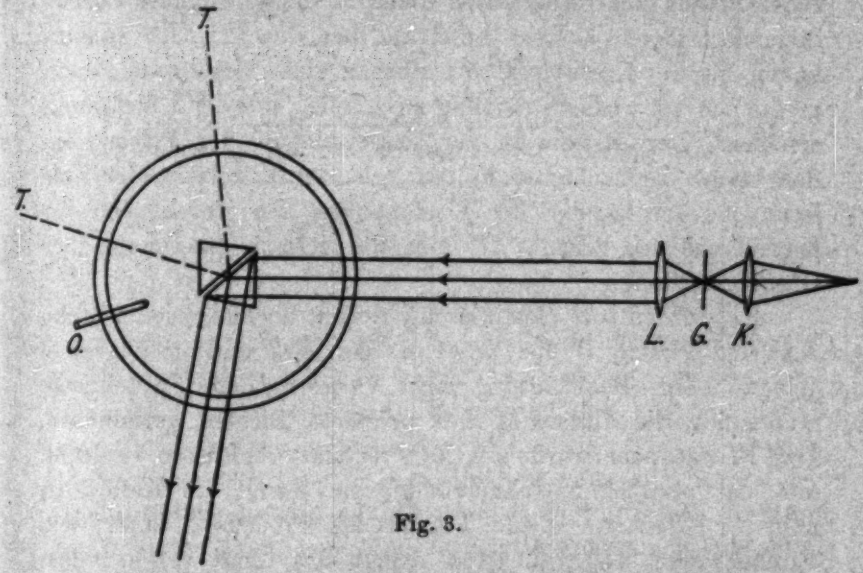


Fig. 3.

selben, wurde an der Kugelfläche total reflektiert und beleuchtete intensiv die Furche. Den Knickpunkt der Furche untersuchte ich, durch die Glasmaterie des Prismas II blickend, mit der Hilfe eines kleinen Okularrohres (O), welches am Hauptkreise drehbar war.

Die Furche ist innerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion bei beliebig großer Entfernung der Prismen immer sichtbar, aber außerhalb des Grenzkegels wird die Furche nur dann sichtbar, wenn die Prismen in einer bestimmten genügend kleinen Entfernung voneinander stehen.

Die Beleuchtung der Furche blieb während der Messungen konstant und ich beobachtete die Furche von verschiedenen Richtungen so, daß ich das Beobachtungsokular am Haupt-

kreise in die gewünschte Richtung drehte. Es wäre auch möglich, die Beobachtungen so zu machen, daß man bei in bestimmter Richtung stehendem Okularrohre die Prismen drehen würde. Aber in diesem Falle würde der Einfallswinkel des primären Lichtbündels und dadurch auch die Beleuchtungsstärke der Furche im Laufe der Beobachtung veränderlich, was nicht vorteilhaft wäre, darum benutzte ich die erste Methode.

Ich beobachtete außerhalb des Grenzkegels der Totalreflexion aus einer bestimmten Richtung die beleuchtete Furche folgendermaßen: Erstens entfernte ich die Prismen voneinander, bis der Knickpunkt der Furche eben verschwand, dann preßte ich sie wieder vorsichtig zusammen, bis der Knickpunkt erschien. Der Mittelwert der Entfernungen der Prismen in den beiden beobachteten Fällen, bzw. der Mittelwert der Entfernungen der Ränder des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II, gibt die gesuche maximale oder Grenzentfernung.

Es wurden zur Bestimmung der Entfernung der Furche von dem Prisma II die Newtonschen Farbenringe zugrunde gelegt. Zur Beobachtung der Newtonschen Farbenringe mußte ich die Intensität des primären Lichtes vermindern. Das Prismenpaar wurde um die vertikale Achse so verdreht, daß das parallele Strahlenbündel die durch die Kanten α_1 und β_1 bestimmte ebene Fläche des Prismas I unter dem Einfallswinkel 21° traf, dann dringt das Licht in die Glasmaterie und durch die Kugelfläche auch in die Luftsicht und auch durch die Kugelfläche des Prismas II in die Glasmaterie desselben Prismas. So müssen im gebrochenen und auch im reflektierten Lichte Newtonsche Farbenringe entstehen. Die Ringe im gebrochenen Lichte waren nicht genügend scharf und darum benutzte ich nur die Ringe im reflektierten Lichte. Ich erzeugte das reale Bild der Ringe mit einer Sammellinse von der Brennweite von 20 cm und maß die Durchmesser derselben und die Stelle des Knickes der Furche im Ringsysteme mit einem Okularmikrometer. Mit Hilfe der Durchmesser der Ringe und der Stelle der Furche im Ringsysteme kann man die Entfernung der Furche von der Kugelfläche des Prismas II berechnen. Zur Bestimmung

einer Entfernung wurden die vier inneren Ringe benutzt, weil die äußeren schon etwas verzerrt waren.

Es sei in Fig. 4, I das erste, II das zweite Prisma, $\widehat{F_1 F_1'}$ und $\widehat{F_2 F_2'}$ die Kugelflächen, dessen Krümmung in der Figur sehr vergrößert ist, R_1 und R_2 die Krümmungsradien, S_1 und

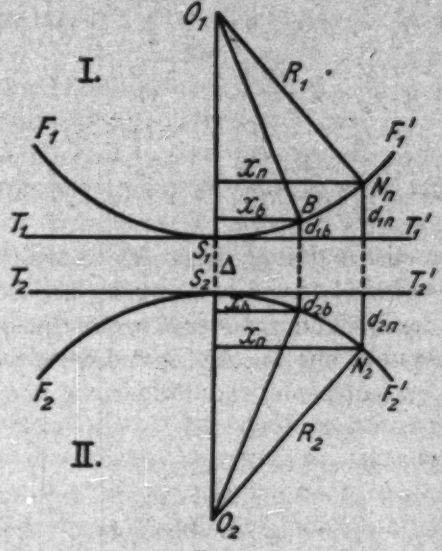


Fig. 4.

S_2 die Scheitelpunkte der Prismen, $\overline{T_1 T_1'}$ und $\overline{T_2 T_2'}$ die durch die Scheitelpunkte gehenden Tangentialebenen, N_n die Stelle des $n$ten dunklen Ringes, X_n der Radius desselben Ringes, B Stelle des beobachteten Knickpunktes der Furche. Im Falle beliebiger Kugelflächen ist:

$$\text{(IV)} \qquad d_{1,n} = \frac{X_n^2}{2R_1} \quad \text{und} \quad d_{2,n} = \frac{X_n^2}{2R_2}.$$

Für die im reflektierten Lichte entstehenden Ringe ist:

$$\text{(V} \qquad \begin{cases} d_{1,1} + d_{2,1} + \Delta = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos\chi} \\ d_{1,2} + d_{2,2} + \Delta = 2\frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos\chi} \\ d_{1,3} + d_{2,3} + \Delta = 3\frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos\chi} \\ d_{1,4} + d_{2,4} + \Delta = 4\frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos\chi} \end{cases}.$$

Hier bezieht sich der erste Index der von d auf das Prisma, der zweite Index auf den Ring; λ ist die Wellenlänge in dem Medium zwischen den Prismen, χ der Einfallswinkel des Lichtbündels an der Kugelfläche des Prismas II. Mit Hilfe der Ausdrücke (IV) und (V) erhalten wir für Δ folgende sechs, darunter vier unabhängige Werte:

$$\text{(VI)} \quad \begin{cases} \Delta = \dfrac{\lambda[X_2^2 - 2X_1^2]}{2\cos\chi[X_2^2 - X_1^2]} = \dfrac{\lambda[X_3^2 - 3X_1^2]}{2\cos\chi[X_3^2 - X_1^2]} \\ = \dfrac{\lambda[X_4^2 - 4X_1^2]}{2\cos\chi[X_4^2 - X_1^2]} = \dfrac{\lambda[2X_2^2 - 3X_1^2]}{2\cos\chi[X_3^2 - X_2^2]} \\ = \dfrac{\lambda[2X_4^2 - 4X_2^2]}{2\cos\chi[X_4^2 - X_2^2]} = \dfrac{\lambda[3X_4^2 - 4X_3^2]}{2\cos\chi[X_4^2 - X_3^2]} \end{cases}.$$

Das arithmetische Mittel dieser Werte gab den Wert von Δ. Aber Δ bedeutet nur dann auch die Entfernung des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II, wenn der Knickpunkt der Furche (B) und der Scheitelpunkt des Prismas I (S_1), zusammenfallen. Allgemein aber fallen diese Punkte nicht zusammen.

Aus den Formeln (IV) erhalten wir

$$\text{(VII)} \qquad d_{1,b} = \frac{X_b^2}{X_n^2} \cdot d_{1,n} \quad \text{und} \quad d_{2,b} = \frac{X_b^2}{X_n^2} d_{2,n},$$

dabei ist X_b die Entfernung der Furche vom Mittelpunkt des Kreissystems. Aus (V) und (VII) erhalten wir die Entfernung des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II:

$$\text{(VIII)} \quad z_2 = \Delta + \frac{X_b^2}{X_n^2}(d_{1,n} + d_{2,n}) = \Delta + \frac{X_b^2}{X_n^2}\left(n\frac{\lambda}{2}\frac{1}{\cos\chi} - \Delta\right),$$

so kann man den Wert z_2 berechnen, wenn man an die Stelle X_b und X_n die unmittelbaren Beobachtungsresultate setzt.

§ 4. Die Resultate der Beobachtungen.

Die Beobachtungen geschahen mit drei verschiedenen Lichtarten, welche mittels farbiger Gläser entstanden. Die Gläser lassen natürlich nicht streng homogenes Licht durch, prinzipiell wäre es geeigneter gewesen, die Furche mittels

Monochromator zu beleuchten; aber diese Beleuchtung gab nicht die gewünschte Intensität und ich vermehrte lieber die Intensität, wenn auch etwas zum Nachteil der Homogenität als umgekehrt. Die mittlere Wellenlänge des benutzten roten Lichtes ist 0,000630 mm, der Grenzwinkel der Totalreflexion in Beziehung des Prismas II und Luft ist hier 38,3°. Die mittlere Wellenlänge des grünen Lichtes ist 0,000522 mm, der Grenzwinkel der Totalreflexion ist hier 38,0°. Die Wellenlänge des blauen Lichtes ist 0,000477 mm, der Grenzwinkel der Totalreflexion ist hier 37,8°.

Die Beobachtungen begann ich für alle drei Farben außerhalb des Grenzkegels in der Entfernung 2,5°, und zwar preßte ich die Prismen zusammen, so daß die Furche eben sichtbar wurde. Die folgende Beobachtungsstelle war außerhalb des Grenzkegels 5° und von hier ging ich mit den Winkelintervalle von 5° weiter gegen die rasante Richtung. Die äußerste Beobachtungsstelle war vom Grenzkegel gerechnet 40°. Von hier aus ging ich in den obigen Intervallen in der entgegengesetzten Richtung gegen den Grenzkegel und stellte den Fall her, daß die Furche durch sukzessive Entfernung der Prismen voneinander, aus der bestimmten Beobachtungsrichtung betrachtet, eben verschwindet. Die Intervalle der Beobachtungsstellen beziehen sich nicht auf die Luft, sondern auf die Glasmaterie des Prismas II; daher mußte ich zu der jeder Beobachtungsrichtung gehörigen Einstellung des Fernrohres am Hauptkreise mit dem gewöhnlichen Brechungsgesetze berechnen. Das Erscheinen und Verschwinden der Furche geschah in fünf—fünf, zusammen in zehn Fällen. Im Falle jedes Erscheinens und jedes Verschwindens bestimmte ich die Entfernung der Furche vom Prisma II, mit Hilfe der Newtonschen Ringe. Und zwar die Durchmesser der vier inneren Ringe geben sechs Werte der Gleichungen (V) und (VII) und das arithmetische Mittel der sechs Werte ist die gesuchte Grenz- oder Maximalentfernung bei einer bestimmten Beobachtungsrichtung. So bestimmte ich zu jeder Beobachtungsrichtung die Maximale oder Grenzentfernung als das arithmetische Mittel von 60 Werten, welche aus je zehn Einstellungen entstanden.

Zwischen dem Grenzkegel und 2,5° Winkelabstand und

auch zwischen 40° und der Tangentialrichtung konnte ich nichts beobachten.

Die Resultate der Beobachtungen faßte ich in anliegender Zahlentabelle zusammen.

	Rotes Licht $\lambda = 0{,}000630$ $\varphi_{tot} = 38{,}3°$			Grünes Licht $\lambda = 0{,}000522$ $\varphi_{tot} = 38{,}0°$			Blaues Licht $\lambda = 0{,}000447$ $\varphi_{tot} = 37{,}8°$		
φ_{tot}	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm	φ	$\frac{z_2}{\lambda}$	$z_2 \cdot 10^{-6}$ mm
2,5°	40,8°	2,341	1475	40,5°	2,510	1310	40,3°	2,716	1214
5	43,3	2,041	1286	43,0	2,146	1120	42,8	2,264	1012
10	48,3	1,602	1009	48,0	1,776	926	47,8	1,843	824
15	53,3	1,316	829	53,0	1,462	763	52,8	1,494	668
20	58,3	1,124	708	58,0	1,236	645	57,8	1,262	564
25	63,3	0,997	628	63,0	1,078	563	62,8	1,143	511
30	68,3	0,829	522	68,0	0,916	478	67,8	1,022	457
35	73,3	0,675	425	73,0	0,749	391	72,8	0,846	378
40	78,3	0,524	330	78,0	0,613	320	77,8	0,624	279

Die erste Rubrik der Tabelle nämlich enthält die Beobachtungsrichtungen vom Grenzkegel aus gerechnet; diese Richtungen sind gleich für alle drei Farben. φ bedeutet die Beobachtungsrichtung von der Einfallsnormale gerechnet; diese Richtungen haben im Falle verschiedener Farben eine konstante Differenz, und zwar die Differenz der Grenzwinkeln der Totalreflexion. Diese Differenz ist zwischen der roten Farbe gegen Grün 0,2°; gegen Blau 0,5°. Die zweite Rubrik der einzelnen Farben z_2/λ enthält die Maximale oder Grenzentfernungen der Ränder des Knickpunktes der Furche von der Kugelfläche des Prismas II im Verhältnis zur eigenen Wellenlänge. Die dritte Rubrik der einzelnen Farben $z_2 \cdot 10^{-6}$ mm enthält ebenfalls die Maximale oder Grenzentfernung in milliontel Millimeter.

In Fig. 5 bedeutet die Achse φ die Beobachtungsrichtungen und $\varphi = 0$ die Einfallsnormale. An den Stellen $\varphi = 37{,}8°$; 38° und 38,3° bedeuten die Abszissen, die Grenzwinkel in bezug auf die entsprechenden Farben. Der Anfangspunkt des Koordinatensystemes ist in der Figur nicht sichtbar. Die Achse z bedeutet die Maximale oder Grenzentfernungen und einem

Skalenteile entspricht $1 \cdot 10^{-4}$ mm. Die oberste Kurve bezieht sich auf das rote, die mittlere auf das grüne und die tiefste auf das blaue Licht.

Aus der Tabelle und aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß sich die Werte der Maximal- oder Grenzentfernungen bei jeder Farbe vom Grenzkegel gegen die Tangentialrichtung genügend regelmäßig vermindern. Die Grenzentfernung ist

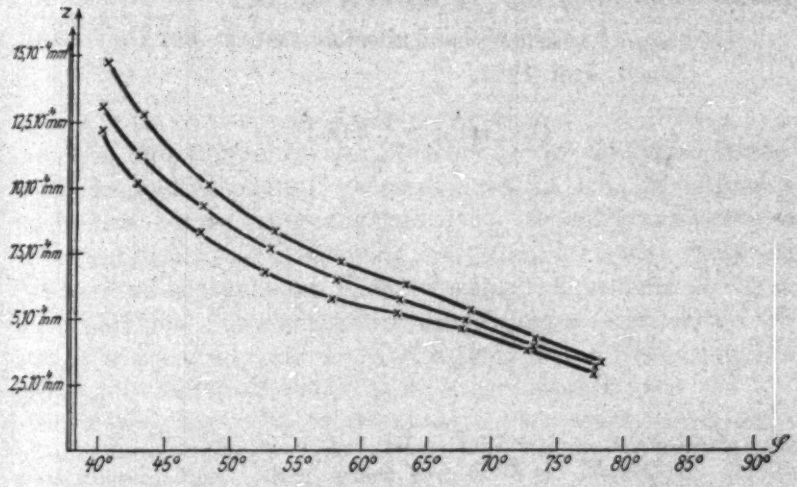


Fig. 5.

bei gleicher Beobachtungsrichtung für Licht von längerer Wellenlänge größer in absolutem Maß gemessen; aber bei dem Lichte von längerer Wellenlänge kleiner im Verhältnis zur eigenen Wellenlänge. Die experimentellen Resultate kann man mit Hilfe der Formel (I) nicht berechnen.

Die Beleuchtung der Furche geschah während der quantitativen Messungen mit natürlichem Lichte. Mit polarisiertem Lichte machte ich nur qualitative Beobachtungen und ich fand bei kleinerem φ_2 in der Nähe des Grenzkegels die Intensität der Furche und auch die Grenzentfernung größer für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht. In der Nähe der rasanten Richtung, bei großem φ_2 aber ist die Grenzentfernung größer für parallel zur Einfallsebene polarisierten, primären Lichte. Diese Differenz war aber so klein, daß ich sie vorläufig quantitativ nicht bestimmte.

Die hier mitgeteilten Beobachtungsresultate beziehen sich auf die Grenzfläche Luft und Glas. Ich begann auch die Untersuchung dieser Erscheinung im Falle von Luft verschieden Medium und Glas.

Ich bin den Herren Hofrat Prof. Dr. J. Fröhlich und Privatdozent Dr. St. Rybar für die Anregung dieser Untersuchung bzw. für die Beihilfe bei den Messungen zu stetem Danke verpflichtet.

Budapest, Erstes Physikalisches Institut der Universität, den 1. Juli 1921.

(Eingegangen 7. Juli 1921.)

2. *Über die Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion eines Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht; von J. Soldner, 1801.*

Mit einer Vorbemerkung von P. Lenard.

1. Vorbemerkung.

Die nun 120 Jahre alte Berechnung des deutschen Mathematikers und Geodäten Soldner, welche ich im folgenden nach dem heute wenig zugänglichen Original[1]) auszugsweise mitteile, liefert die Ablenkung von 0″85 für einen dicht am Sonnenrand beobachteten Fixstern. Diese Ablenkung ist durch die bisherigen Sonnenfinsternisbeobachtungen anscheinend bestätigt worden, so weit die Genauigkeit dieser Beobachtungen geht.[2])

1) Berliner Astronomisches Jahrb. 1804 S. 161. Ich verdanke die erste Kenntnis dieser alten Arbeit Hrn. M. Wolf (Heidelberg), der sie mir am 20. April 1921 nach einer ihm von Hrn. Näbauer (Karlsruhe) gewordenen Nachricht zugesandt hat. Ein kürzlich (25. Juni) von Hrn. Seeliger (München) aus Anlaß meiner Veröffentlichung in den Astron. Nachr. (wo nur Libotzky zitiert ist) erhaltener Brief macht mich ebenfalls auf Soldner aufmerksam mit dem Hinzufügen: „Als ich vor 9 Jahren“ (d. i. 1912) „für mich die kleine Rechnung ausführte, bemerkte ich, daß sie, allerdings in ganz unnütz verwickelter Weise, vorher schon von Soldner“ (folgt Zitat) „durchgeführt wurde“. Gleichzeitig verdanke ich Hrn. Seeliger den Hinweis, daß Hr. Libotzky (Physik. Zeitschr. 22. S. 69. 1921) das Resultat seiner auf denselben Grundlagen wie bei Soldner ausgeführten Rechnung nicht zu Recht für übereinstimmend erkläre mit der von ihm zitierten Relativitätstheorie von 1915 (Gl. I a. a. O. S. 70, nach Einstein, ist rechts noch mit einem Faktor 2 zu versehen). Hrn. Libotzkys Resultat stimmt demnach, ebenso wie das Soldners, nur mit der etwas älteren Relativitätstheorie von 1911 überein.

2) Vgl. die Diskussion bei E. Wiechert, Ann. d. Phys. 63. S. 318ff. 1920, auch L. C. Glaser, Ann. f. Gewerbe u. Bauwesen 87. S. 30ff. 1920. Berücksichtigt man die unzweifelhaft vorhandene, im gleichen Sinne wirkende Strahlenbrechung in der Sonnenatmosphäre, so ist die Ablenkung etwas größer als 0″85 zu erwarten, und das ist auch

Soldners Berechnung gründet sich auf die bloße, sehr einfache und klar hingestellte Annahme von Masse und dieser proportionalen Schwere des Lichtes. 110 Jahre später hat Herr Einstein dieselbe Ablenkung auf einem anderen, aber keineswegs einfacheren noch auch einwandfreieren Wege hergeleitet, nämlich mittels seiner, bekanntlich Raum- und Zeitbegriffe umwälzenden Relativitätstheorie, und zwar einer erweiterten Form derselben.[1]) Die Relativitätstheorie ist viel beachtet worden; es verdient demgegenüber auch Soldners so viel ältere Leistung der allgemein zugänglichen Hervorhebung, um so mehr als — wie stets in solchen Fällen — niemand sagen kann, in welchem Maße die ältere Leistung Anlaß und Stütze für spätere Beschäftigung mit demselben Gegenstand gewesen war, und dies allein schon mag die Inanspruchnahme der Annalen für die gegenwärtige Mitteilung rechtfertigen. abgesehen von anderen Gesichtspunkten, die noch folgen. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie mit Gerbers Perihelverschiebungsgleichung des Merkur, die Hrn. Einstein auch wesentlich voranging[2]; allerdings hier mit dem Unterschiede, daß Gerbers Rechnung nicht einwandfrei befunden wurde[3]), während bei Soldner schwerlich etwas Wesentliches einzuwenden sein wird.

---

das durchschnittliche Ergebnis der Beobachtungen. Strahlenbrechung und Soldnersche Ablenkung nehmen beide mit zunehmendem Abstand vom Sonnenrand ab, jedoch nach verschiedenen Gesetzen, wobei das Gesetz für die Strahlenbrechung im einzelnen als unbekannt zu betrachten ist, da man die stoffliche und Druckverteilung in der Sonnenatmosphäre nicht genügend kennt, ja nicht einmal berechtigt ist, diese Verteilungen als statisch anzunehmen. Es wird daher auch für künftige, verfeinerte Beobachtungen nicht leicht sein, die Strahlenbrechung zu eliminieren und die reine Gravitationswirkung zu ermitteln.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. S. 908. 1911. Nach der sogenannten allgemeinen Relativitätstheorie leitet Hr. Einstein später die doppelte Ablenkung ab (Berl. Akad. 1915. S. 834), die man aber bisher nicht als bestätigt ansehen kann, da die Beobachtungen nur knapp die doppelte Ablenkung ergeben, während sie wegen der Strahlenbrechung mehr als die doppelte Ablenkung ergeben müßten (vgl. vorige Note).

2) Siehe E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 51. S. 119. 1916 und 52. S. 415. 1917.

3) Vgl. besonders H. Seeliger, Ann. d. Phys. 53. S. 31. 1917; auch M. Laue, ebendort 53. S. 214. 1917.

Soldners Ausgangspunkt ist seine Ansicht, daß Licht, das aus Materie bei hoher Temperatur komme, wohl selbst Materie und daher der Gravitation unterworfen sein könnte.[1]) Man konnte diese Ansicht zur damaligen Zeit wohl teilen, schwerlich aber später als die Undulationstheorie durch Fresnels Arbeiten in volle Entwicklung kam; daher wohl das scheinbare Vergessensein von Soldners Arbeit. Heute ist es wieder anders. Es ist seit Hasenöhrls auf den Lichtdruck gerichteten Untersuchungen[2]), die nachher von Hrn. Einstein in etwas veränderter Weise fortgesetzt wurden, die Trägheit der Energie, im besonderen die der Lichtstrahlen, als sicherstehend zu betrachten, da Maxwells Gleichungen und im besonderen auch der Lichtdruck experimentell gut bestätigt sind. Andererseits ist die allgemeine Proportionalität von Trägheit und Schwere in Galileis, Newtons, Bessels, Eötvös fortschreitend verfeinerten Untersuchungen ebenfalls genügend geprüft. Die Verknüpfung beider Erkenntnisse ergibt die Schwere der Energie und somit auch Soldners Schwere des Lichts als keineswegs willkürliche, sondern sehr naheliegende Folgerung, sobald man nur zwischen der Trägheit materieller Massen und der von Energie keinen Unterschied macht, wozu aber auch kein nachweisbarer Anlaß vorliegt. Als Bestätigung dieser Folgerung von der Schwere der Energie kann man auch die Abweichungen der relativen Atomgewichte von ganzen Zahlen ansehen, insofern Isotope nicht zur Erklärung genügen; es sind die Gewichte der verschieden großen Energieinhalte der ganzzahlig die Atome auf-

1) Er entwickelt diese Ansicht ausführlich in Gilberts Ann. d. Phys. 39. S. 231. 1811 gleichzeitig mit einer Mitteilung über den Integrallogarithmus, welcher Funktion er damals zuerst diesen noch heute gebräuchlichen Namen gibt und die er näher untersucht und in Tabellen berechnet. — Über Soldners Leben siehe „Joh. Georg von Soldner" von F. J. Müller (Dissertat. München, Okt. 1914, mit Bildnis). — Von Soldner stammt auch der erste Vorschlag zu einem Taupunkthygrometer, das nachher unter den Namen Daniell und Regnault gebräuchlich geworden ist (Ann. d. Phys. 32. S. 218. 1809). — Soldner war Bayer, Sohn eines Bauern; er hatte außerdem den Vorzug, nicht zu viel Schulen besucht zu haben.

2) F. Hasenöhrl, Wien. Akad. 113. S. 1039. 1904; Ann. d. Phys. 15. S. 344. 1904; s. auch Starks Jahrb. 6. S. 485. 1909.

bauenden Dynamiden, welche nahe, aber doch nicht genau ganzzahlige Atomgewichte erwarten lassen. Was im besonderen die Schwere des Lichts anlangt, so wird dieses Ergebnis sogar unmittelbar der Anschauung zugänglich, wenn man Hrn. Plancks Erkenntnis von der Zusammensetzung der Lichtstrahlen aus Lichtquanten hinzunimmt. Wir stellen uns jedes Lichtquant als einen kohärenten elektromagnetischen Wellenzug von begrenzter Länge vor.[1]) Jedes solche Lichtquant hat seinen eigenen Energieinhalt und damit auch seine eigene Masse, welcher auch die zugehörige Schwere zugeschrieben werden kann, und eben dies ist der Gedanke, den Soldner — wenn auch damals dunkler — seiner Rechnung zugrunde legte.

Es ist hier notwendig, einer gegenwärtig schon fast herrschend gewordenen irrtümlichen Auffassung gegenüber noch ganz besonders hervorzuheben, daß alle diese Erkenntnisse: Trägheit der Energie, Schwere der Lichtstrahlen, Lichtstrahlkrümmung bei der Sonne, ohne jede Zuhilfenahme von Relativitätstheorie und ganz besonders auch ohne jede Zuhilfenahme der Raum- und Zeitvorstellungen dieser Theorie aus gut feststehenden und der gewöhnlichen Anschauung zugänglichen Erfahrungstatsachen und Prinzipien ableitbar sind. Wie einfach die Ableitung der Trägheit der Energie einschließlich der Gleichung $M = E/c^2$ sich gestaltet, habe ich an anderer Stelle gezeigt.[2]) Es ist dort[3]) auch schon hervorgehoben, daß es natürlich frei stehe, der somit nachgewiesenen Masse des Lichtquants auch eine entsprechende Schwere, wie sie bei anderen Massen vorhanden ist, probeweise zuzuschreiben und daß man dadurch ganz unabhängig von der Relativitätstheorie und mit nicht geringerer Sicherheit als durch diese zur Vermutung einer Lichtstrahlkrümmung bei der Sonne gelangt, deren Größe

1) Siehe eingehender: „Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation", Hirzel, Leipzig 1921, S. 27 und „Über Äther und Uräther", Starks Jahrb. 17. S. 321. 1921 (auch Hirzel 1921).

2) a. a. O. Starks Jahrb. 17. S. 307. 1921. Ganz allgemeingültig, wie Hr. Einstein es hinstellt, haben wir jedoch die Beziehung $M = E/c^2$ nicht gefunden. Diese gilt, wie unsere Herleitung zeigt, mit Sicherheit nur in von Materie freien Räumen, also beispielsweise für Lichtstrahlen und für Kathodenstrahlen im Vakuum, Fälle, auf die es bei den bisherigen Anwendungen der Beziehung allerdings besonders ankommt.

3) S. 338.

ebenfalls ganz ohne Relativitätstheorie in höchst einfacher Weise berechenbar ist zugleich auch so, daß man über die Grundlagen der Rechnung ohne weiteres sich klar ist. Der Lichtstrahl hat nämlich dann ganz einfach die Bahn irgendeines mit Lichtgeschwindigkeit geworfenen Körpers. Eben letztere Bahn berechnet Soldner. Eine Bestätigung von Soldners einfachem Gedanken ist es also, wenn eine Lichtstrahlkrümmung in dem von Soldner zuerst berechneten Betrage bei der Sonne nachgewiesen wird und nicht etwa eine Bestätigung der Relativitätstheorie wie man ganz ungerechtfertigter Weise allgemein annimmt. Denn eine verwickelte Theorie mit sehr weitgehenden Behauptungen, die man zur Ableitung eines Resultats gar nicht nötig hat, kann durch das Zutreffen des Resultats niemals bestätigt werden. Tritt die Bestätigung des Resultats ein, so kann man nur sagen, daß entweder die Relativitätstheorie (von 1911) ihrem Inhalt nach identisch sein müsse mit den einfachen Annahmen, welche wir zu unserer Herleitung des Resultats wirklich nötig hatten — und das ist bei der Relativitätstheorie mit ihrem bekanntlich ganz weitgehenden Behauptungen nicht der Fall —, oder aber sie ist nur künstlich und zum Schein mit dem Resultat verwoben — welches letztere also angenommen werden muß. — Man kann die Richtigkeit eines Gewichtsstücks nicht für erwiesen erklären, wenn man es bei einer nachher bestätigten Wägung zwar mit auf die Wagschale gelegt, vor Ende der Wägung aber wieder weggenommen hat, oder wenn es Teil einer Gesamtheit zweifelhafter Gewichtsstücke bei der Wägung war.

Ganz ebenso steht es aber auch, wie bei dieser Gelegenheit ebenfalls hervorgehoben sei, mit allen anderen bisherigen Erfahrungsbestätigungen, die man mit so großem Nachdruck für die Relativitätstheorie immer wieder hingestellt findet. Es sind Scheinbestätigungen. Ich habe dies ebenfalls a. a. O. ausführlich gezeigt.[1]) Es kommt dabei in letzter Linie auf die

1) „Über Äther und Uräther". Es wird dort gleichzeitig ein neuer Ausweg angegeben aus den in der Tat vorliegenden Schwierigkeiten der Physik des Äthers, der den bisher einzig vorhanden scheinenden Ausweg — die Relativitätstheorie — überflüssig macht. Der neue Ausweg benutzt die gewöhnliche Raum- und Zeitvorstellung, macht aber besondere

Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit an[1]), nämlich auf die bekannte Beziehung $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$. Diese Beziehung läßt sich ohne jede Benutzung der durch die Relativitätstheorie in die Physik eingeführten Neuerungen in höchst einfacher Weise aus der Hasenöhrlschen Energieträgheit und aus altbewährten und bekannten Prinzipien herleiten.[2]) Die Beziehung „relativtheoretisch" zu nennen, wie es heute oft geschieht, ist also ungerechtfertigt nicht nur, sondern im besonderen auch sehr irreführend und sollte daher vermieden werden.[3]. Daß die Beziehung durch die Beobachtungen an Kathodenstrahlen bestätigt erscheint, ist demnach wieder kein Beweisstück für die Relativitätstheorie, sondern hat mit dieser gar nichts zu tun. Ebenso steht es auch mit der Bestätigung der Beziehung in ihrer Anwendung bei der Herleitung der Feinstrukturen von Spektren aus den Atommodellen.[4]) Was

---

Annahmen in bezug auf das raumerfüllende Medium, welches man bisher schlechthin Äther genannt hat. Die Einwandfreiheit des Ausweges, welche ich durch Vergleichung mit aller in Betracht kommenden mir bekannten Erfahrung nachgewiesen habe, zusammen mit seiner Einfachheit, zeigt die Entbehrlichkeit der Relativitätstheorie im einzelnen nicht nur, sondern auch zum allgemeinen Naturbegreifen überhaupt.

1) Man könnte außerdem noch Hrn. Einsteins Additionstheorem der Geschwindigkeiten herbeiziehen, welches durch den beobachteten Mitführungskoeffizienten des Lichts bestätigt sei. Mit dieser Bestätigung steht es aber auch eigentümlich. Der Mitführungskoeffizient stimmt nämlich innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Beobachtungen ebensogut mit der Voraussage der gewöhnlichen Dispersionstheorie überein wie mit der davon ganz verschiedenen Aussage der Relativitätstheorie. Es ist also die Relativitätstheorie und ihr Additionstheorem durch die bisherigen Beobachtungen über optische Mitführung bloß nicht widerlegt; die Beibringung einer Bestätigung der besonderen, von den Resultaten der gewöhnlichen Dispersionstheorie abweichenden Behauptung der Relativitätstheorie steht noch aus. Auch Hrn. Zeemans neueste experimentelle Beiträge zur Frage (Kon. Akad. Amsterdam 22. S. 462 u. 512. 1919) haben die zu einer Entscheidung erforderliche Genauigkeit nicht entfernt erreichen können.

2) a. a. O. (Starks Jahrb.) S. 341 ff.

3) Man könnte die von der Geschwindigkeit abhängige Masse Energiemasse oder, um auf den Ursprung der betreffenden Gedankenentwicklung anzuspielen, Hasenöhrlsche Masse nennen.

4) In besonders auffälliger Weise findet man die Relativitätstheorie in Hrn. Sommerfelds Buch „Atombau und Spektrallinien" beigezogen. Es wird dort (S. 321 ff.) z. B. die Ableitung der Abhängigkeit der Masse

die Merkurperihelverschiebung anlangt, so ergibt die Massenabhängigkeit von der Geschwindigkeit nach der genannten Beziehung nur 7″ im Jahrhundert.[1]) Für den damit noch unerklärten Rest der Perihelverschiebung erscheint es bei der geschilderten Sachlage und nach allem sonst bisher Bekannten sehr naheliegend, ihn denjenigen Massen zuzuschreiben, deren Vorhandensein in der Sonnennähe von vornherein wahrscheinlich und durch das Zodiakallicht sogar angezeigt ist.[2]) Diese

---

von der Geschwindigkeit mit ausdrücklicher Zuhilfenahme der „Lorentzkontraktion" der Längen und der „Einsteindilatation" der Zeiten durchgeführt und das Zutreffen des Resultats als „experimentum crucis" der Relativitätstheorie hingestellt. Nach obigem ist dies alles ganz willkürlich, und jedes Auftreten des relativtheoretischen Rüstzeugs in dem Buche, sowie an vielen anderen Stellen der heutigen Literatur, ist ebenso überflüssig als es etwa die Zuhilfenahme der Quaternionen wäre, die früher einmal „Mode" waren, wenn auch nicht mit solcher Aufdringlichkeit.

1) Siehe A. Sommerfeld „Atombau und Spektrallinien" 1919. S. 329.

2) Vgl. hierüber die umfassenden Untersuchungen von H. Seeliger, Sitz.-Ber. der Münchener Akad. d. Wiss. 36. S. 595. 1906. Das Zutreffen von Hrn. Einsteins Ableitung der ganzen beobachteten Perihelverschiebung aus dem „allgemeinen Relativitätsprinzip" wäre nach obiger Erklärung ebenso zufällig wie das Zutreffen von Gerbers nicht einwandfreier Ableitung, wobei auch zu beachten ist, daß die sehr kleine Perihelverschiebung überhaupt nur mit geringer Genauigkeit aus den Beobachtungen feststellbar ist (vgl. hierzu besonders Ernst Großmann, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 280. 1921, wo eine neue kritische Untersuchung auf Grund aller vorliegenden zugehörigen Beobachtungen nur 29″ bis 38″ Perihelverschiebung ergibt an Stelle der von Hrn. Einstein berechneten 43″). Bei Gerbers Ableitung ist es ein bestimmter Schritt in der Rechnung, dessen Berechtigung nicht eingesehen wird; bei der allgemeinen Relativitätstheorie erscheint der Stein des Anstoßes sozusagen in einen Nebel feiner Partikel aufgelöst. Es ist z. B. nicht ersichtlich, warum beim Merkur die „allgemeine Relativitätstheorie" gelten solle, während bei den Elektronenbahnen im Atom (Feinstrukturen der Spektren) nur die „spezielle Relativitätstheorie" (in Wirklichkeit ist es die Hasenöhrlsche Masse) richtige Resultate liefert; dazu noch die Unklarheiten allgemeiner Art der allgemeinen Relativitätstheorie, welche ich schon früher genügend hervorgehoben habe („Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation", 3. Aufl, 1921). Man vgl. auch die stets wiederholten Diskussionen über das „Uhrenparadoxon" (E. Gehrcke, Münch. Akad. d. Wiss. 1912. S. 220 und im Vortrag „Die Rel. Th. eine wissenschaftliche Massensuggestion", Verlag Köhler, Leipzig 1920,

Erklärung der Perihelverschiebung wird man so lange nicht abweisen können, als keine genauere Kenntnis der Massenverhältnisse in der Sonnenumgebung vorliegt oder als nicht sonst neue Erkenntnisse zu Hilfe kommen. Eine besondere umwälzende Theorie hierzu heranzuziehen, wie die Relativitätstheorie, die — wie gezeigt — nirgends sichere Stütze in der Erfahrung findet, kann bis jetzt nur willkürlich und daher befremdlich erscheinen. Daß in bezug auf Gravitation noch Überraschungen erwartet werden können, ist dabei immer noch selbstverständlich; man darf aber auch erwarten, daß die dann eintretenden Aufklärungen einfacher Art sein werden, wie es bisher alle großen Einblicke in das Verhalten der unbelebten Natur waren, unähnlich der Relativitätstheorie.

Als eine experimentell prüfbare Voraussage der Relativitätstheorie, die ihr bis jetzt noch besonders eigen scheint, bleibt die Rotverschiebung der Spektrallinien großer Himmelskörper übrig. Diese Voraussage ist aber bekanntlich bis heute nicht sicher zu bestätigen gewesen; eher könnte man sagen, daß sie durch die besten hierher gehörigen, jetzt vorhandenen Messungen widerlegt sei.[1])

2. Aus Soldners Abhandlung vom März 1801.

„Bei dem jetzigen, so sehr vervollkommneten Zustande der praktischen Astronomie wird es immer notwendiger, aus der Theorie, das heißt aus den allgemeinen Eigenschaften und Wechselwirkungen der Materie, alle Umstände zu entwickeln, welche auf den wahren oder mittlern Ort eines Weltkörpers Einfluß haben können, um aus einer guten Beobachtung den Nutzen ziehen zu können, dessen sie an sich fähig ist."

---

bis neuerdings E. Gehrcke und H. Thirring in der Wochenschrift „Naturwissenschaft" 9. S. 550. 1921). Wenn die Widerlegung grundsätzlicher Einwände, wie man sie der allgemeinen Relativitätstheorie gemacht hat, ganze Abhandlungen erfordert und dann doch nicht befriedigt, so ist an Klarheit um diese Theorie offenbar noch viel zu wünschen übrig.

1) Siehe die in „Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation" 1921, (S. 43) und in „Über Äther und Uräther" (Starks Jahrb. S. 355) zusammengestellten Zitate und Bemerkungen.

„Es ist zwar wahr, daß man beträchtliche Abweichungen von einer angenommenen Regel schon durch Beobachtungen und zufällig gewahr wird, wie es z. B. der Fall mit der Aberration des Lichtes war. Es kann aber Abweichungen geben, die so klein sind, daß es schwer ist zu entscheiden, ob es wirkliche Abweichungen oder Fehler der Beobachtungen sind. Auch kann es Abweichungen geben, die zwar beträchtlich sind, aber mit Größen kombiniert, mit deren Ausmittelung man selbst noch nicht ganz aufs Reine gekommen ist, dem geübtesten Beobachter entgehen."

„Von der letzten Art könnte wohl auch die Ablenkung eines Lichtstrahls von der geraden Linie sein, wenn er einem Weltkörper nahe kommt, und daher dessen Attraktion beträchtlich ausgesetzt ist. Denn da man leicht sieht, daß diese Ablenkung am größten sein muß, wenn auf der Oberfläche des anziehenden Körpers gesehen, der Lichtstrahl in horizontaler Richtung ankommt, und Null wird, wenn er senkrecht herabkommt, so wird die Größe der Ablenkung eine Funktion der Höhe sein. Da aber auch die Strahlenbrechung eine Funktion der Höhe ist, so müssen diese beiden Größen miteinander kombiniert sein, und es wäre daher möglich, daß die Ablenkung in ihrem Maximum mehrere Sekunden betrüge, ohne daß es bisher durch Beobachtungen hätte ausgemittelt werden können."

„Dies sind ungefähr die Betrachtungen, welche mich bewogen haben, über die Perturbation der Lichtstrahlen, die meines Wissens noch von niemanden untersucht worden ist, weiter nachzudenken."

„Ehe ich zur Untersuchung selbst gehe, will ich noch einige allgemeine Bemerkungen machen, durch welche der Kalkul erleichtert werden wird. — Da ich fürs erste nur das Maximum einer solchen Ablenkung bestimmen will, so lasse ich den Lichtstrahl an dem Orte der Beobachtung, auf der Oberfläche des anziehenden Körpers, horizontal gehen, oder ich nehme an, das Gestirn, von welchem er herkommt, sei scheinbar im Aufgehen begriffen. — Der Bequemlichkeit in der Untersuchung wegen nehme ich an, der Lichtstrahl komme nicht an dem Beobachtungsorte an, sondern gehe von ihm aus. Man sieht leicht, daß dieses bei Bestimmung der Figur

der Bahn ganz gleichgültig ist. — Ferner, wenn ein Lichtstrahl an einem Punkte auf der Oberfläche des anziehenden Körpers in horizontaler Richtung ankommt, und dann seinen Lauf, anfänglich wieder horizontal, weiter fortsetzt; so wird man leicht bemerken, daß er bei dieser weitern Fortsetzung die nämliche krumme Linie beschreiben wird, welcher er bis dahin gefolgt ist. Wenn man also durch den Beobachtungsort und den Mittelpunkt des anziehenden Körpers eine gerade Linie legt, so wird diese Linie die Hauptachse der Krummen für die Bahn des Lichtes sein, indem unter und über dieser Geraden zwei ganz kongruente Schenkel der krummen Linie beschrieben werden" (a. a. O. S. 161—163).

Es folgt nun die durch eine einfache Abbildung unterstützte Berechnung, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden kann, da sie mit der Bahnberechnung irgend eines störungsfreien Kometen von gegebener Perihelgeschwindigkeit identisch ist. Einen Mangel in der Berechnung habe ich nicht gefunden. Ihr Endresultat ist der Satz (S. 167): „Wenn also ein Lichtstrahl an einem Weltkörper vorbeigeht, so wird er durch die Attraktion desselben genötigt, anstatt in der geraden Richtung fortzugehen, eine Hyperbel zu beschreiben, deren konkave Seite gegen den anziehenden Körper gerichtet ist", dazu die Gleichung

$$\text{„}\operatorname{tg}\omega = \frac{2g}{v\sqrt{v^2 - 4g}}\text{“} \qquad \text{(S. 169)},$$

worin (S. 163) ω der halbe Winkel der gesamten Krümmungsablenkung des Strahls, $2g/r^2$ die Kraft, mit welcher die Masseneinheit im Abstande r vom Mittelpunkt des Himmelkörpers aus gezogen wird, und v die Lichtgeschwindigkeit ist. Zur Längeneinheit ist durchweg der Halbmesser des Himmelskörpers genommen (S. 164).[1]) Führt man die gewöhnliche, von dem Ausmaß des Himmelskörpers unabhängige Längeneinheit ein und bezeichnet man dann dessen Radius mit R, seine

1) Die hierdurch gegebenen Zeichenbedeutungen sind einer übersichtlichen numerischen Auswertung der Endresultate nicht günstig. Vielleicht erklärt es sich hierdurch, daß Soldners Zahlenangaben für Erde und Sonne (siehe das oben weiter folgende) nicht ganz zu stimmen scheinen.

Masse mit M, die Gravitationskonstante mit K, die Lichtgeschwindigkeit[1]) mit c, so nimmt Soldners obige Gleichung die Form an

$$\operatorname{tg}\omega = \frac{KM}{cR\sqrt{c^2 - 2KM/R}}$$

oder in sehr guter Annährung $\omega = KM/c^2R$, womit die ganze Ablenkung, $\beta = 2\omega$, des Strahls wird:

$$\beta = \frac{2KM}{c^2R}\,.\quad ^{2})$$

(Hr. Einstein gibt nach der Relativitätstheorie von 1911 denselben Wert, nach der „allgemeinen" Relativitätstheorie den doppelten Wert für β an.)

Soldner berechnet weiter nach der erhaltenen Formel die Ablenkung für Erde, Mond, Sonne und findet sie sehr klein. Für die Sonne „$\omega = 0''84$" (S. 170) (während in Wirklichkeit nach seiner Formel $2\omega = \beta = 0''84$, was mit der Erfahrung, so weit dieselbe heute geht, auch zu stimmen scheint, wie es in der Vorbemerkung erläutert wurde). Er sagt dann (S. 171): „Also ist es ausgemacht, daß man, wenigstens bei dem jetzigen Zustande der praktischen Astronomie nicht nötig hat, auf die Perturbation der Lichtstrahlen durch anziehende Weltkörper Rücksicht zu nehmen." Zum Schluß bemerkt er (S. 171, 172): „Hoffentlich wird es niemand bedenklich finden, daß ich einen Lichtstrahl geradezu als schweren Körper behandele. Denn daß die Lichtstrahlen alle absoluten Eigenschaften der Materie besitzen, sieht man an dem Phänomen der Aberration, welches nur dadurch möglich ist, daß die Lichtstrahlen wirk-

---

1) Genau genommen führt Soldner die in größter Nähe von M vorhandene Lichtgeschwindigkeit ein, d. i., wie seine eigene Rechnung ergibt, eine im Verhältnis $1 : \sqrt{1 + 2KM/c^2R}$ vergrößerte Lichtgeschwindigkeit. Soll c die unveränderte Vakuumlichtgeschwindigkeit bedeuten, so ist in der Formel für $\operatorname{tg}\omega$ unter der Wurzel das Zeichen $-$ durch $+$ zu ersetzen. Das Verhältnis der beiden Lichtgeschwindigkeiten ist jedoch z. B. an der Sonnenoberfläche nur um 0,000002 von 1 verschieden.

2) Die Gleichung gilt, wie leicht ersichtlich, nicht nur, wenn R den Radius der Masse M bedeutet, sondern auch bei beliebigem kleinsten Abstand R des vorbeigehenden Lichtstrahls vom Mittelpunkt der Masse M.

lich materiell sind. — Und überdies, man kann sich kein Ding denken, das existieren und auf unsere Sinne wirken soll, ohne die Eigenschaft der Materie zu haben —".[1]) „Übrigens glaube ich nicht nötig zu haben, mich zu entschuldigen, daß ich gegenwärtige Abhandlung bekannt mache, da doch das Resultat dahin geht, daß alle Perturbationen unmerklich sind. Denn es muß uns fast ebensoviel daran gelegen sein, zu wissen, was nach der Theorie vorhanden ist, aber auf die Praxis keinen merklichen Einfluß hat, als uns dasjenige interessiert, was in Rücksicht auf Praxis wirklich Einfluß hat. Unsere Einsichten werden durch beide gleichviel erweitert."

Heidelberg, Radiologisches Institut, 20. Juli 1921.

---

1) Hierin wird man Soldner wohl nicht beistimmen können. Er selbst findet es in der Tat angezeigt, einen altklassischen Dichter zu Hilfe zu ziehen, den er zitiert (Lucretius de rer. nat I. 431); immer ein Zeichen, daß etwas nicht ganz stimmt. Wir haben heute Hasenöhrl als besseren Zeugen für vermutliche Schwere des Lichts.

(Eingegangen 21. Juli 1921.)

3. *Über die Feinstruktur von Bandenspektren;* *E. Gehrcke und L. C. Glaser.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Feinstruktur der Linienspektren ist Gegenstand vieler Experimentaluntersuchungen gewesen, während die Feinstruktur der Bandenspektren unseres Wissens überhaupt noch nicht mit stark auflösenden Interferenzapparaten untersucht wurde. Der Grund ist die verhältnismäßige Lichtschwäche der Bandenspektren. Die Schwierigkeiten sind jedoch durchaus überwindbar, wenn man Interferenzpunkte anwendet, wie vorliegende Mitteilung zeigen soll, welche hoffentlich dazu beiträgt, daß der Feinstruktur der Bandenspektren auch von anderen Seiten nähergetreten wird.

Als Lichtquelle diente uns ein Lichtbogen zwischen Elektroden aus Magnesium, bzw. Quecksilber, bzw. Kohle im Vakuum. Der Druck war mit Gaedepumpe auf weniger als 1 mm Quecksilberdruck erniedrigt; die Stromstärke betrug einige Amperes. Im Falle des Mg war Wasserstoff eingelassen worden. Das Licht des Bogens fiel auf eine planparallele Platte von 5 mm Dicke (von Hilger-London) und es wurden, wie auch von den Herren Galli und Försterling[1]), die Interferenzen mittels Linse auf dem Spalt eines Prismenspektrographen erzeugt; der Spalt des lichtstarken Prismenspektrographen (von Schmidt und Haensch, Berlin) stand senkrecht zur Richtung der Interferenzstreifen. So erhielt man das Spektrum der Lichtquelle, indem jede Linie von Interferenzminimis durchzogen war. Figg. 1 und 2 zeigen einige so erhaltene Bilder; die Expositionszeit betrug bei Mg $^3/_4$ Stunden, bei Hg 1 Stunde, bei C 20 Minuten. Im einzelnen ist hierzu folgendes zu sagen:

Magnesium läßt die scharfen Linien 5529 und 4703, die weniger scharfen Linien 5184, 5173, 5167 und 4352, und end-

1) N. Galli u. K. Förstling, Physik. Zeitschr. 18. S. 155. 1917.

lich auf der violetten Seite des grünen Triplets Teile des Bandenspektrums erkennen. Die Bandenlinien sind *scharf* und sind durch die sehr regelmäßige Folge der Linien gekennzeichnet, so daß *schräge* Kurven im Bilde erscheinen, wie sie

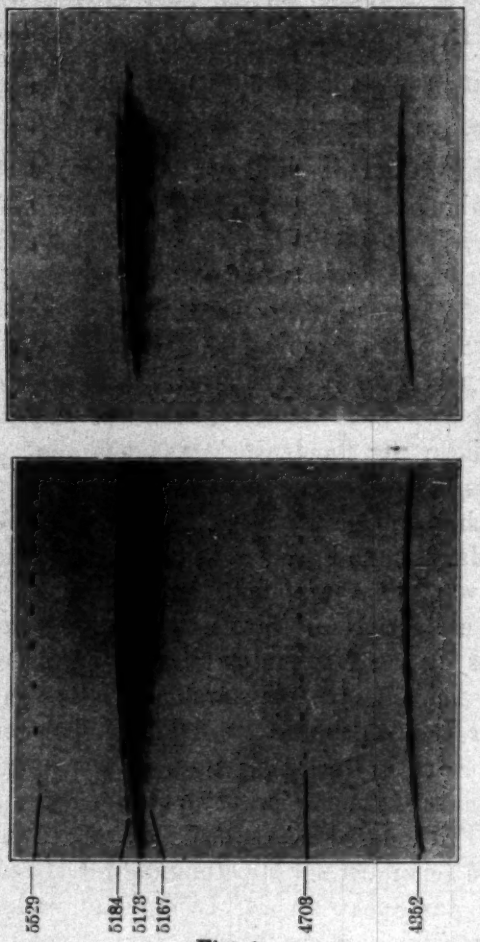


Fig. 1.

schon Wood[1]) im Spektrum des Titans und Eisens beobachtet hat und die als „Moiréemuster" bezeichnet werden mögen. Bemerkenswert ist, daß die Bandenköpfe, im Gegensatz zu den scharfen Linien, wie z. B. 5529, Interferenzpunkte mit *schräger*

1) R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 8. S. 607. 1907.

Zeichnung aufweisen. Die Bandenköpfe enthalten offenbar also Komponenten, die auch hier noch nicht aufgelöst sind.

Quecksilber zeigt neben den stark überexponierten Linien 4358, 4348, 4340 (blau) und 4078, 4047 (violett), welche sämt-

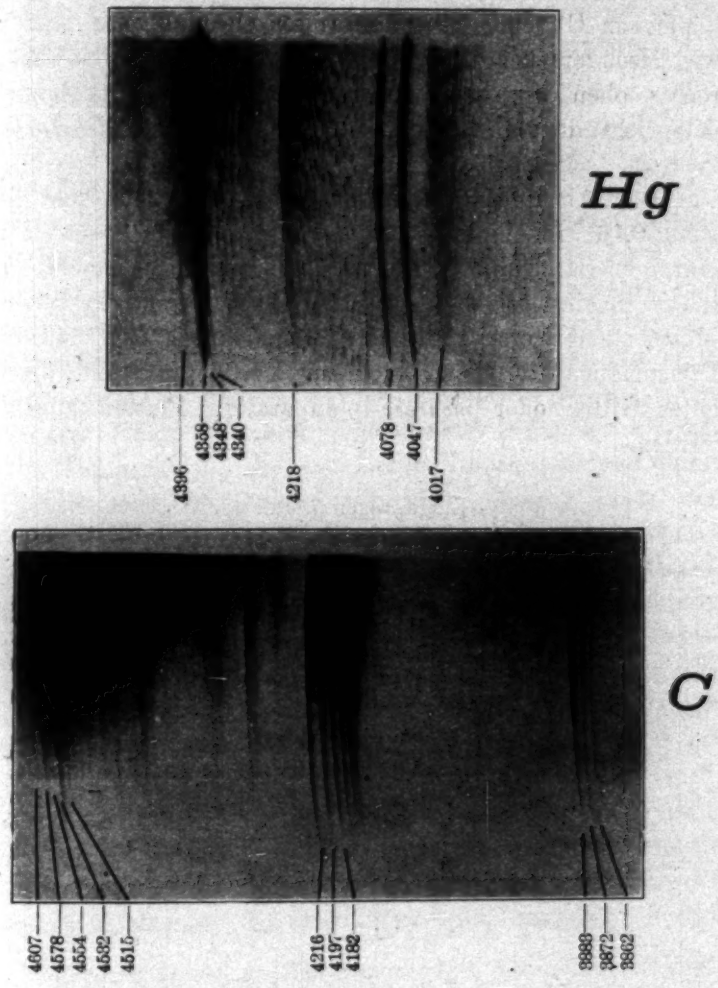


Fig. 2.

lich, wie bekannt, Trabanten haben, ausgedehnte Moiréemuster des Bandenspektrums mit den Hauptkanten 4396, 4218, 4017. Auch hier ist die Schärfe sämtlicher Bandenlinien augenfällig. Bei etwa 4170 zeigen die Moiréemuster einen parabelähnlichen

Verlauf; dies scheint auf eine symmetrische Folge von Bandenlinien hinzudeuten.

Kohlenstoff, der ein Bandenspektrum mit sehr engen Bandenlinien besitzt, zeigt die Köpfe der Banden weniger scharf als die vorangehenden Fälle des Hg und Mg. Auch die Bandenköpfe von C zeigen aber Interferenzen und zwar sind diese, wie besonders bei 4216 und 4197 erkennbar ist, sowohl nach rechts oben wie nach rechts unten schräg fortgesetzt; dies entspricht dem Umstande, daß die Köpfe zu *Mehrfach*serien gehören.

Dem Abstand zweier Interferenzmaxima entspricht hier im Blau 0,16, im Violett 0,15 Å.-E. Demnach lassen sich die einzelnen Bandenlinien, die zu derselben Serie gehören, quantitativ in eindeutiger Weise an Hand der schrägen Linien der Moiréemuster erst zuordnen, wenn ein stärker auflösender Prismenapparat, als er hier zur Verfügung stand, oder ein gutes Gitter oder *mehrere* planparallele Platten angewendet werden.

(Eingegangen 7. Juli 1921.)

4. *Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten; von P. Ehrenfest und V. Trkal.*[1])

Einleitung.

Das Nernsttheorem, die Theorie der spezifischen Wärme der festen Körper, des Dampfdruckes und des Dissoziationsgleichgewichtes müssen ihre gemeinsamen Wurzel haben in den allgemeinen Grundlagen der statistischen Mechanik und in der Quantenhypothese. O. Stern[2]) und H. Tetrode[3]) haben gezeigt, wie man aus dem Nernsttheorem mit Hilfe der Einsteinschen Formel für die spezifische Wärme fester Körper und einer (kinetisch abgeleiteten) Dampfdruckformel für hohe Temperaturen die chemischen Konstanten (und damit das Dissoziationsgleichgewicht) berechnen kann. Trotz der großen Vorzüge dieses Verfahrens muß das Bedürfnis lebendig bleiben, die chemischen Konstanten und das Dissoziationsgleichgewicht mehr direkt zu berechnen durch Betrachtung der warmen Gase allein, ohne Heranziehung eines Kreisprozesses, der Kondensation, Abkühlung der Kristalle bis zum absoluten Nullpunkt, chemischer Umsetzung bei $T = 0$, Erwärmung der neu geformten Kristalle und Verdampfung bei hoher Temperatur benutzt.

Aus diesem Bedürfnis erklärt sich, daß man auch nach Erscheinen der Arbeit von O. Stern (1913) immer wieder danach getrachtet hat, die älteren Berechnungsweisen der chemischen Konstanten, die O. Sackur[4]) im Jahre 1911—1913

1) Verkürzter Auszug aus der gleichnamigen Abhandlung im Versl. Ak. Amsterd. 28. (II) 1920 (= Proceed. Amsterdam 23. S. 162. 1920).

2) O. Stern, Phys. Ztschr. 14. S. 629. 1913.

3) H. Tetrode, Verslag Kon. Ak. v. Wetensch, Amsterdam 23. (II). S. 1110. 1915; Proceedings Amsterdam 17. S. 1167. 1915 (im weiteren zitiert als „Abhandlung II").

4) O. Sackur, Ann. d. Phys. 36. S. 958. 1911; 40. S. 958. 1913; Nernst-Festschrift S. 405. 1912.

und H. Tetrode[1]) im Jahre 1912 gegeben haben, zu verbessern. Man betrachtet hierbei ein Gas von N gleichen Molekülen im Volumen V bei der Temperatur T, berechnet statistisch vermittels der einen oder anderen Formulierung der Quantenhypothese die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit W" und behauptet durch die Vergleichung von $r \log W$ mit der thermodynamischen Entropie des Gases die in der Entropie unbestimmt bleibende Konstante eindeutig festlegen zu können. Es ist kein Zufall, daß dabei stets wieder derselbe Punkt dunkel bleibt[2]): nämlich, wie man in die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit W" ein N^{-N} (Sackur) oder ein $(N!)^{-1}$ (Tetrode, I) hineinpressen kann, um einen brauchbaren Wert für die Entropie zu erhalten. *Eine wirklich durchsichtige Festlegung der Abhängigkeit von N ist eben nur dadurch zu erhalten, daß man N durch einen reversiblen Prozeß verändert und dann die Wahrscheinlichkeitsquotienten mit den entsprechenden Entropiedifferenzen vergleicht.* Will man nicht Kondensation und Verdampfung heranziehen (Stern und Tetrode, II), sondern allein mit Gasen arbeiten, so wird man also ein *Gasgemisch* betrachten müssen und die *Molekülzahlen* N_1, N_2, ..., N_j *der verschiedenen Gase durch Dissoziation verändern lassen.*

Erinnert man sich an das eigentliche Ziel, dem man bei der Berechnung der chemischen Konstanten nachstrebt: Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes, so gelangt man schließlich zu folgender Formulierung des Problems: Betrachte X, Y, Z, ... Atome verschiedener Elemente, eingeschlossen in ein Volum V und ausgestattet mit der Energie E. Sie können sich auf sehr viel verschiedene Weise zu Molekülen verschiedener Sorten assoziieren. *Bestimme mit Hilfe der Quantentheorie unmittelbar, welche der verschiedenen Dissoziationszustände relativ die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.*

Wir lösen dieses Problem mit Hilfsmitteln aus der statistischen Mechanik und Quantentheorie, die wir in §§ 2, 4 darlegen. Vergleicht man die so erhaltenen Dissoziationsgleichungen mit den entsprechenden der Thermodynamik, so

---

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912 (im weiteren zitiert als („Abhandlung I").

2) Vgl. § 9.

erhält man die Werte für die daselbst auftretenden Verbindungen der chemischen Konstanten (§ 6).

Unsere Darstellung beseitigt, wie wir hoffen, jeden Rest von Undeutlichkeiten bezüglich des Auftretens von $N_1!\, N_2! \ldots$ Dies schien uns nur dadurch erreichbar, daß man bei den kombinatorischen Rechnungen nicht bei den *Molekül*zahlen stehen bleibt, sondern bis auf die *Atome* zurückgreift. Nur so kann man für die Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit verschiedener Dissoziationszustände (veränderliche Molekülzahlen $N_1, N_2, \ldots, N_j$) eine ruhende, gemeinsame Basis schaffen: den Phasenraum von $6'$ $(X + Y + Z)$ Dimensionen (§ 4).

Diese Vertiefung der kombinatorischen Rechnung durch Zurückgehen auf die Atome ergab noch folgendes Ergebnis: In dem Faktor, den die Permutation der *Atome* gleicher Sorte liefert

(vgl. Gl. (18)) $$\frac{X!\, Y!\, Z!}{N_1!\, N_2! \ldots N_j!\, \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \ldots \sigma_j^{N_j}},$$

treten nicht nur $N_1!\, N_2! \ldots N_j!$, sondern auch die „Symmetriezahlen" der Moleküle $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \varrho_j$ (vgl. Gl. (6), § 3) auf. Sie beeinflussen das Dissoziationsgleichgewicht.

Dementsprechend müßte also der Zahlenwert der chemischen Konstante eines Moleküls nicht nur von der Masse und den Trägheitsmomenten, sondern auch von der „Symmetriezahl" des Moleküls abhängen (vgl. Gl. (46), § 6).

§ 1. Vollerregte und unerregte Freiheitsgrade.

Die *thermodynamische* Theorie des Dissoziationsgleichgewichts operiert mit Molekülen, die im betrachteten Temperaturgebiet *konstante spezifische Wärmen* besitzen, d. h. eventuelle Veränderungen der spezifischen Wärmen werden in den Rechnungen vernachlässigt. Ohne diese Vernachlässigung würden die Ausdrücke für die Entropie und Energie des Gasgemisches überhaupt nicht jene Form besitzen, welche der Definition des Begriffes der „chemischen Konstanten" zugrunde liegt.[1])

1) Vgl. die Ausdrücke für Energie und Entropie im § 5 und in Planck, Thermodynamik §§ 237—241.

In einer *kinetischen* Theorie des Dissoziationsgleichgewichtes müssen also analoge Annahmen oder Vernachlässigungen zugelassen werden, falls man zu einer kinetischen Interpretation der chemischen Konstanten gelangen will.

Wir werden uns in unseren Rechnungen die folgenden Annahmen gestatten:

I. Die translatorischen Bewegungen der Moleküle und auch ihre rotatorischen Bewegungen[1]) (ausgenommen die unter IIa aufgezählten) werden in der Rechnung so behandelt, als ob sie keinerlei Quantenbeschränkungen unterworfen wären[2]) („vollerregte Freiheitsgrade").

II. Für die Rechnungen werden dagegen als abwesend angesehen[3]):

a) Die Rotation zweiatomiger Moleküle rund um ihre Symmetrieachse und jede Rotation einatomiger Moleküle.

b) Innere Bewegungen der Atome im Molekül[4]) („unerregte Freiheitsgrade").

Bemerkung. Entsprechend der „ersten" Quantentheorie von Planck haben wir hier vorläufig als tiefste Quantenstufe

---

1) Wir schließen also für den speziellen Zweck unserer Darlegung solche Fälle aus, in denen eine rotatorische Bewegung sich gerade in dem Zwischengebiet des „Halberregtseins" befindet. Ihre Berücksichtigung würde veränderliche spezifische Wärme in die Rechnung bringen (vgl. Nernst, Theor. u. exp. Grundlagen d. neuen Wärmesatzes, S. 136 unten, S. 137 oben).

2) D. h. wir approximieren für diese Freiheitsgrade alle Summen über konsekutive Quantenstufen durch die entsprechenden $\int\int dq\,dp$.

3) D. h. für diese Freiheitsgrade beschränken wir uns bei der Berechnung der Summe auf die niedrigste Quantenstufe.

4) Diese Annahme liegt allen bisherigen Ableitungen der chemischen Konstanten für zwei- oder mehratomige Moleküle zugrunde, denn stets beschränkte man sich dabei auf „starre" Moleküle. Da wir hier direkt die Dissoziation der Moleküle betrachten, fällt diese Annahme mehr auf: Die Moleküle müssen sich doch erst allmählich auflockern, ehe sie dissoziieren können. Nun *rechnen* wir in der Tat so, *als ob* wir die folgende extreme Annahme machten: entweder befindet sich jeder innere Freiheitsgrad des Moleküls auf seiner niedrigsten Quantenstufe oder das Molekül ist bereits dissoziiert. Doch dies ist nur als rechnerische Approximation gemeint, ganz analog, wie man in den thermodynamischen Ableitungen den veränderlichen Beitrag vernachlässigt, den eine solche „Auflockerung" der Moleküle zur spezifischen Wärme liefern würde.

stets die von *Null* Quanten angenommen. Die Untersuchungen von N. Bohr (On the Quantum Theory of line-spectra. Part II. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og mathem. Afd., 8. Raekke IV, 1, 1918, Kobenhavn S. 75) machen wahrscheinlich, daß als tiefste Quantenstufe für viele Fälle die von der Quantenzahl *Eins* gelten muß. Entsprechende Modifikationen (speziell auch die Mitberücksichtigung der kinetischen Energie neben der potentiellen) dürfen sich aber nötigenfalls unschwer einführen lassen.

§ 2. Der Phasenraum eines Moleküls (μ-Raum). Das μ-Gewicht $\{\mu\}$.

Besteht ein Molekül aus ξ, η, ζ Atomen, z. B. drei verschiedenen chemischen Elementen, so läßt sich eine Phase durch 6 $(\xi+\eta+\zeta)$ Cartesischen Koordinaten und Momente festlegen, also auch durch einen Bildpunkt in einem 6$(\xi+\eta+\zeta)$-dimensionalen „μ-Raum“ (Phasenraum des Moleküls). Wegen der Annahmen IIa und IIb des vorigen Paragraphen ist aber der Phasenpunkt des Moleküls („μ-Punkt“), so lange das Molekül nicht dissoziiert ist, auf ein Teilgebiet des „μ-Raumes“ beschränkt, und zwar auf ein 2×6, 2×5 oder 2×3-dimensionales Gebiet, je nachdem, ob das Molekül mehr-, zwei- oder einatomig ist.

Beschränken wir uns einen Augenblick auf den Fall eines mehratomigen Moleküls ($\xi+\eta+\zeta$-Atome), so läßt sich dieses Teilgebiet folgendermaßen beschreiben: Wegen der Starrheit des Moleküle lassen sich die 3 $(\xi+\eta+\zeta)$ Cartesischen Koordinaten der Atome ausdrücken durch sechs Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_6$, die die Lage und Orientation des Moleküls festlegen. Analog sind die Cartesischen Momente der Atome durch die zu $q_1\ q_2, \ldots, q_6$ gehörigen Momente $p_1, p_2, \ldots, p_6$ bestimmt. Lassen wir entsprechend der Annahme I des vorigen Paragraphen die $q_1, \ldots, p_6$ innerhalb irgendwelcher Spielräume kontinuierlich verändern, so beschreibt der „μ-Punkt“ innerhalb des 6 $(\xi+\eta+\zeta)$-dimensionalen „μ-Raumes“ ein Stück einer „Fläche“ von zwölf Dimensionen, und die $q_1, \ldots, p_6$ spielen die Rolle von krummlinigen Parametern auf der „Fläche“.

Als „μ-Gewicht“ $\{\mu\}$ dieses Gebietes *definieren*[1]) wir folgende Größe:

$$(1) \qquad \{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-6} \int \ldots \int dq_1 \ldots dq_6\, dp_1 \ldots dp_6,$$

die Integrale erstreckt über den gewählten Spielraum.

In den späteren Anwendungen (§ 4) wird das Molekül translatorisch das ganze Volumen V eines Gefäßes zu durchstreichen haben und ebenso alle Drehorientationen. Führt man dementsprechend die Integrale über die $q's$ aus, so erhält man:

$$(2) \qquad \{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-6} . V . 4\pi . 2\pi . \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_6 .$$

Die entsprechenden Ausdrücke für zwei- und einatomige Moleküle lauten:

$$(3) \qquad \{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-5} . V . 4\pi . \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_5$$

$$(4) \qquad \{\mu\} = h^{3(\xi+\eta+\zeta)-3} . V . \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_3 .$$

In (3) ist $\xi+\eta+\zeta = 2$ und in (4) gleich eins; um aber in den späteren Rechnungen (§ 4) möglichst symmetrische Formeln zu erhalten, haben wir dem Exponenten von h die obige Form gelassen.

§ 3. Die Struktur des betrachteten Gasgemisches.

In ein Gefäß von Volumen V bringen wir X, Y, Z Atome von z. B. drei verschiedenen chemischen Elementen (Atommassen m_ξ, m_η, m_ζ). Diese Atome können sich auf sehr verschiedene Weise zu Molekülen assoziieren; in einem bestimmten Augenblick mögen anwesend sein j verschiedene Molekülsorten; ein Molekül von der i-ten Sorte bestehe aus ξ_i, η_i, ζ_i-Atomen und besitze die Masse, Trägheitsmomente und potentielle Energie:

$$(5) \qquad M_i;\ P_i,\ Q_i,\ R_i;\ \chi_i .$$

Die zunächst willkürliche Konstante in χ_1 fixieren wir durch folgende Festsetzung:

Wir schreiben den Atomen die potentielle Energie Null zu, wenn sie vollständig voneinander getrennt sind; χ_i ist dann also eine *negative* Zahl, nämlich entgegengesetzt gleich der

---

1) Vgl. die Erläuterung dieser Definition an einem einfachen Beispiel („Ergänzende Noten“, I) in der Originalabhandl. Proceed. Amst. l. c.

Arbeit, die die Atome abgeben, wenn sie sich zum Molekül vereinigen.

Es kann vorkommen, daß ein Molekül Dank der speziellen Verteilung der gleichsortigen Atome in ihm mehrere völlig äquivalente Drehorientationen zuläßt; ihre Anzahl nennen wir die

(6) Symmetriezahl σ_i

des Moleküls. (So würde z. B. für J_2 die Zahl $\sigma = 2$ sein, für CH_4 (Methan) $\sigma = 12$).

Schließlich bezeichnen wir mit f_i die Zahl der vollerregten Freiheitsgrade des Moleküls: also ist

$$f_i = 3,\ 5,\ 6, \tag{7}$$

je nachdem es sich um ein-, zwei- oder mehratomige Moleküle handelt.

Die Anzahl der Moleküle verschiedener Sorten N_1, N_2, ..., N_j sind gebunden an die Gleichungen:

$$\sum_1^j N_i \xi_i = X,\quad \sum_1^j N_i \eta_i = Y,\quad \sum_1^j N_i \zeta_i = Z, \tag{8}$$

d. h. bei veränderlicher Dissoziation verändern wohl N_1, N_2, ..., N_j und auch die totale Anzahl der Moleküle

$$N = \sum_1^j N_i, \tag{9}$$

aber nicht die Atomzahlen X, Y, Z.

Die totale Energie des Gasgemisches ist gegeben durch

$$E = K + \sum N_i \chi_i, \tag{10}$$

wo K die totale kinetische Energie aller Moleküle ist.

Bei der thermodynamischen Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes (§ 6) werden wir mit den molaren, statt den molekularen Größen rechnen. Die Zahl von Avogadro sei bezeichnet mit

(11) $\mathfrak{N}$.

Dann gilt für die Anzahl von Grammolekülen n_i, ihren Inhalt an potentieller und kinetischer Energie per Grammolekül (b_i, $C_i T$) und ihre spezifische Wärme (C_i)

$$n_i = \frac{N_i}{\mathfrak{N}},\quad b_i = \mathfrak{N}\chi_i,\quad C_i T = \mathfrak{N}.f_i.\frac{rT}{2},\quad C_i = \mathfrak{N}\frac{f_i}{2}r, \tag{12}$$

wo

$$\tau = \frac{R}{\mathfrak{R}} \tag{13}$$

ist, also auch

$$n_i R = N_i \tau . \tag{14}$$

§ 4. **Der Phasenraum des Gases (γ-Raum). Das γ-Gewicht $\{\gamma\}$.**

Die meist allgemeine „Phase" unseres Systems läßt sich durch die 6 $(X+Y+Z)$ Cartesischen Koordinaten und Momente der $X+Y+Z$-Atome darstellen, also durch einen „γ-Punkt" in einem 6 $(X+Y+Z)$-dimensionalen „γ-Raume". Einem bestimmten Dissozitationszustand $(N_1, N_2, \ldots, N_j)$ des Gasgemisches entspricht wegen der Annahme II (§ 1) ein Teilgebiet von $2F$ Dimensionen, wo

$$F = \sum_1^j N_i f_i ; \tag{15}$$

hierin ist wieder f_i gleich 6, 5 oder 3, je nachdem der Index i sich auf mehr-, zwei- oder einatomige Moleküle bezieht (vgl. Gl. (17)).

Wir müssen nun den Aufbau dieses Teilgebietes mehr eingehend besprechen.

Man greife eine individuelle „Phase" des Systems heraus (irgendeinen Punkt γ_1 des „γ-Raumes"); dann sind die $X+Y+Z$-Atome, die wir uns vorläufig durch angehängte Nummern individualisiert denken, in N-Moleküle assoziiert, die wir ebenfalls individuell numeriert denken. Auch die Totalenergie des Systems besitzt dann einen bestimmten Wert E. Wir nehmen nun Veränderungen von zwei Typen (A) und (B) mit der Phase des Systems vor[1]), die beide die Dissoziation $(N_1, N_2, \ldots, N_j$ und die Totalenergie E ungeändert lassen.

Veränderungen vom Typus $[A]$. — Von der Beginnphase γ_1 ausgehend, lasse man die Moleküle unabhängig voneinander das gesamte Volumen V[2]) und alle möglichen Drehorientationen durchstreichen und lasse sie auch noch alle Trans-

1) Vgl. die einigermaßen verwandten Überlegungen in P. und T. Ehrenfest, Math. Enc. Bd. IV. Art. 32. § 12b.

2) Volumkorrektion, herrührend von endlicher Ausdehnung der Moleküle vernachlässigt.

lations- und Rotationsgeschwindigkeiten annehmen, *die mit der ursprünglichen totalen Energie verträglich sind.*

Während so der γ-Punkt von γ_1 ausgehend ein Gebiet (A_1) des γ-Raumes durchstreicht, durchstreichen die μ-Punkte der verschiedenen individuellen Moleküle jeder in seinem eigenen μ-Raum die Gebiete, die wir im § 2 besprochen haben. In der klassischen Theorie erhält man in ähnlichen Fällen für das „γ-Volumen" das Produkt der zugehörigen „μ-Volumina". Hier *definieren* wir in Analogie dazu das γ-Gewicht $\{\gamma\}_{(A_1)}$ des eben besprochenen Gebietes (A_1) durch

$$\{\gamma\}_{(A_1)} = \prod_1^j \{\mu_i\}^{N_i}. \tag{16}$$

Hierin ist für $\{\mu_i\}$ der Ausdruck (2), (3) oder (4) von § 2 zu setzen, je nachdem der Index i sich auf mehr-, zwei- oder einatomige Moleküle bezieht. Für die darin auftretenden Integrale über die Momente bestimmen sich die Grenzen aus dem Umstand, daß wegen der vorgeschriebenen Totalenergie E und die Dissoziation $N_1, N_2, \ldots, N_j$ auch schon die totale kinetische Energie

$$K = E - \sum N_i \chi_i \tag{17}$$

festgelegt ist (vgl. (10) im § 3 und die Rechnungen weiter unten § 6).

Veränderungen vom Typus $[B]$. — Die Vertauschungen *gleichartiger Atome* untereinander lassen aus einem beliebigen γ-Punkt andere γ-Punkte entstehen.[1]) Entsprechend den $X!\ Y!\ Z!$ möglichen Permutationen der individuellen Atome gleicher Sorte gehört so stets ein „Stern" von $X!\ Y!\ Z!$ verschiedenen γ-Punkten im γ-Raum zusammen und alle diese Phasenpunkte geben dem Gas gleiches E und gleiche Dissoziation $(N_1, N_2, \ldots, N_j)$.

Um das *gesamte* γ-Gebiet zu erreichen, das mit γ_1 die Größen E und $N_1, N_2, \ldots, N_j$ gemeinsam hat, müssen wir

1) Je sechs Koordinatenachsen des γ-Raumes beziehen sich nämlich auf ein individuelles Atom. Vertauscht man also zwei Atome des Systems miteinander, so bleiben zwar beinahe alle Koordinaten des γ-Punktes ungeändert, aber 12 Koordinaten vertauschen paarweise ihren Wert.

also die Veränderungen vom Typus $[A]$ und $[B]$ miteinander kombinieren, doch *derart, daß kein Gebiet mehrfach gezählt wird.*

Wir behaupten, daß wir so zusammen mit dem Gebiete (A_1), (A_2), ..., $(A_{\mathfrak{P}})$ erhalten, wo

$$\mathfrak{P} = \frac{X!\,Y!\,Z!}{N_1!\,N_2!\ldots N_j\,\sigma_1^{N_1}\,\sigma_2^{N_2}\ldots\sigma_j^{N_j}}. \tag{18}$$[1]

Um den Beweis kurz anzudeuten, führen wir den Begriff „*interne*" Permutation ein.

Eine Permutation der Atome heiße „intern", wenn sie auch durch Translationen und Rotationen der *starr bleibenden Moleküle* vollzogen werden kann.

Einfache Beispiele: 1. Man lasse zwei Moleküle gleicher Sorte durch Translation und Rotatios ihre Lage und Orientation miteinander austauschen. 2. Man lasse ein Molekül von der Symmetriezahl σ_i (vgl. Gl. (6) durch Rotation aus einer Orientation in eine damit äquivalente übergehen.[2]) 3. Man führe an mehreren Molekülen gleichzeitig diese Operationen aus.

Eine derartige „*interne*" Permutation führt den Phasenpunkt des Systems z. B. von γ' nach γ''; dabei ist aber folgendes wichtig: γ'' liegt noch innerhalb des Phasengebietes (A'), das aus γ' schon durch die Veränderungen vom Typus $[A]$ erzeugt wird.[3]) (Daran will ich auch die Bezeichnung „intern" erinnern.)

Von einem beliebigen Phasenpunkt γ ausgehend, gibt es stets

$$\mathfrak{Q} = N_1!\,N_2!\ldots N_j\,\sigma_1^{N_1}\,\sigma_2^{N_2}\ldots\sigma_j^{N_j} \tag{19}$$

interne Permutationen[4]) und alle diese so erreichten γ-Punkte liegen noch innerhalb ein und desselben A-Gebietes.

---

1) Boltzmann hat in seiner berühmten Abhandlung: „Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann" (Wied. Ann. 22. S. 39. 1884, Wissensch. Abh. III, S. 71) eine ähnliche kombinatorische Größe bestimmt. Doch ist bei dem Vergleich der Größe Z in seiner Gleichung (3) mit unserem $\mathfrak{P}$ der Unterschied zu beachten, den wir in der folgenden Fußnote erwähnen.

2) In einem Molekül von der Struktur ABA ist also die Vertauschung der beiden Atome A eine *interne* Permutation, in einem Molekül von der Struktur AAB hingegen nicht. Bei Boltzmann a. a. O. würde auch die letzte Vertauschung als interne Permutation behandelt werden müssen. Das beruht darauf, daß bei ihm die Veränderungen von Typus $[A]$ eine breitere Klasse formen als bei uns und alle Platzwechsel von gleichartigen Atomen innerhalb desselben Moleküls mit umfassen.

2) Denn die Operationen $[A]$ enthalten alle möglichen Translationen und Rotationen der Moleküle, also auch diejenigen, welche unsere internen Permutationen ersetzen können.

4) Die Schwerpunkte der N_i-Moleküle i-ter Sorte können ihre N_i Plätze untereinander permutieren und dabei kann jedes dieser Moleküle zwischen σ_i äquivalenten Orientationen wählen.

Danach wird folgendes deutlich: lassen wir aus der ursprünglichen Phase γ_1 durch eine Operation $[A]$ das Phasengewicht (A_1) entstehen und üben nun auf *jeden* Punkt des Gebietes (A_1) die $X!\ Y!\ Z!$-Operationen vom Typus $[B]$ aus, so entstehen nicht etwa $X!\ Y!\ Z!$ mit (A_1) kongruente Gebiete, sondern im ganzen nur $\mathfrak{P}$ (Gl. (18)), denn die $X!\ Y!\ Z!$-Permutationen der Atome zerfallen in $\mathfrak{P}$-Gruppen von je Ω internen Permutationen.

Fassen wir (16) und (18) zusammen, so erhalten wir für das totale γ-Gewicht *aller* Phasen, die zu gegebenem V, E und $N_1, N_2, \ldots, N_j$ gehören.

$$(20)\quad \{\gamma\} = \frac{X!\ Y!\ Z!}{N_1!\ N_2! \ldots N_j!\ \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \sigma_j^{N_j}} \{\mu_1\}^{N_1} \{\mu_2\}^{N_2} \ldots \{\mu_j\}^{N_j}.$$

Wir müssen nun noch die in den $\{\mu_i\}$ auftretenden Integrale über die Momente aller translatorischen und rotatorischen Bewegungen der Moleküle berechnen.

Die totale kinetische Energie der Moleküle ist durch Gleichung (17) festgelegt; man hat über alle damit verträglichen Werte der Momente zu integrieren. Bezeichnet man diese Momente für einen Augenblick $p_1, p_2, \ldots, p_F$, wo F durch Gl. (15) gegeben ist, so besteht also zwischen diesen $p's$ die folgende Gleichung:

$$(21)\quad \frac{p_1^2}{2A_1} + \frac{p_2^2}{2A_2} + \ldots + \frac{p_F^2}{2A_F} = K,$$

wo die $A_1, A_2, \ldots, A_F$ je nach dem Index irgendeine der molekularen Massen oder Trägheitsmomente:

$$(22)\quad M_1, P_1, Q_1, R_1; \ldots\ldots; M_j, P_j, Q_j, R_j$$

(vgl. (5), § 3) bedeuten.

Jene vielfache Integrale über die Momente liefern zusammen die Oberfläche des „Ellipsoides" (21). Bei Vernachlässigung von Zahlen der Größenordnung Eins gegenüber der großen Zahl F kann man dafür den folgenden Näherungsausdruck gebrauchen[1]):

---

1) Das Volumen J einer Kugel vom Radius R im Raume von F Dimensionen und ihre Oberfläche O (Differentialquotient von J nach R) betragen (vgl. z. B. P. H. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie, Bd. II,

$$(23)\qquad \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)}\left(\sqrt{2K\pi}\right)^F\sqrt{A_1 A_2 \dots A_F}.$$

Berücksichtigt man auch die anderen in den $\{\mu_i\}$ auftretenden Faktoren (vgl. Gl. (2), (3), (4) im § 2) und beachtet die Bedeutung der Größen A_1, A_2, ..., A_F, so geht also der Ausdruck (20) für $\{\gamma\}$ über in

$$(24)\qquad \left\{\begin{aligned}\{\gamma\} = {} & \frac{X!\,Y!\,Z!}{N_1!\,N_2!\dots N_j!\,\sigma_1^{N_1}\sigma_2^{N_2}\sigma_j^{N_j}}\cdot h^{3(X+Y+Z)}\cdot V^N\cdot \\ & \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)}\cdot\left(\sqrt{2K\pi}\right)^F\cdot\prod_1^j(\alpha_i''\,h^{-f_i})^{N_i},\end{aligned}\right.$$

wo

$$(25)\qquad \left\{\begin{aligned}\alpha_i'' &= 4\pi.2\pi.\sqrt{M_i^3 P_i Q_i K_i} && \text{für mehratomige}\\ \alpha_i'' &= 4\pi.\quad \sqrt{M_i^3 P_i^2} && \text{„ zweiatomige}\\ \alpha_i'' &= \quad\sqrt{M_i^3} && \text{„ einatomige}\end{aligned}\right\}\text{Moleküle}$$

ist und die Größen f_i, F und N durch die Gl. (7), § 3; (15), § 4 und (9), § 3 definiert sind.

§ 5. log $\{\gamma\}$ und die Entropie bei willkürlichem Dissoziationsgrad $(N_1, N_2, \dots, N_j)$.

Unter Benutzung der Approximation von Stirling erhält man für log $\{\gamma\}$ folgenden Näherungsausdruck:

$$(27)\qquad \left\{\begin{aligned}\log\{\gamma\} = {} & I + \sum N_i\left[\log V + \frac{f_i}{2}\log K + \log\alpha_i'\right]\\ & - \sum N_i[\log N_i - 1] - \frac{F}{2}\left[\log\frac{F}{2} - 1\right],\end{aligned}\right.$$

S. 289, Sammlung Schubert, Leipzig, 1905; J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases § 46):

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}+1\right)}\sqrt{\pi}^F\ R^F \qquad O = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)}\sqrt{\pi}^F R^{F-1}.$$

Es entspricht den üblichen Vernachlässigungen der Gastheorie (F enorm groß gegen Eins), wenn man log J und log O miteinander identifiziert, denn z. B. bei Benutzung der Approximation von Stirling erhält man Ausdrücke für log J und log O, die völlig zusammenfallen, wenn man nur F und $F-1$ miteinander identifiziert. Eine analoge Vernachlässigung begehen wir bezüglich der Ellipsoide.

wo

$$I = \log [X!\ Y!\ Z!\ h^{3(x+y+z)}\ . \tag{28}^{1})$$

$$\alpha_i' = \frac{\alpha_i''}{\sigma_i} \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{h}\right]^{f_i}. \tag{30}$$

Es mögen sich n_1, n_2, . . ., n_j Grammoleküle von idealen Gasen verschiedener Sorte in dem Volumen V bei der Temperatur T befinden; dann ist die Entropie und Energie des Gasgemisches gegeben durch

$$\begin{cases} S = \Omega + \sum n_i \left(R \log \dfrac{V}{n_i} + C_i \log T + k_i\right) \\ \quad = \Omega + \sum n_i \left(R \log V + C_i \log T + k_i\right) - R \sum n_i \log n_i\ . \end{cases} \tag{31}$$

$$E = \sum n_i (C_i T + b_i). \tag{32}$$

Hierin bedeuten: Ω eine Größe, die unabhängig ist von V, T und den n_i, aber in beliebiger Weise von z. B. x, y, z (Grammatome der verschiedenen *Atom*sorten des Systems) abhängen darf[2]), b_i die potentielle Energie eines Moleküls i-ter Sorte, gemessen gegenüber dem Zustand vollständiger Dissoziation als Nullzustand der potentiellen Energie, C_i die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

§ 6. Gegenüberstellung der kinetischen und thermodynamischen Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts. Die daraus abgeleiteten Werte für die chemischen Konstanten.

Wir führen nun folgendes **Axiom** ein: *Bei gegebenen Atomzahlen X, Y, Z, Volumen V und Totalenergie E ist das Dissoziationsgleichgewicht durch diejenigen Werte für die Molekül-*

---

1) Man beachte folgendes: Verdoppelt man alle Atom- und Molekülzahlen, das Volumen V und die totale kinetische Energie K, so bleiben im Ausdruck für $\log \{\gamma\}$ die Zahlenwerte von

$$\log \frac{V}{N_i}, \qquad \log \frac{K}{F}$$

konstant und es verdoppelt sich also der Gesamtwert der Summen, hingegen wächst der Ausdruck I auf mehr als das Doppelte wegen der darin vorkommenden $X!\ Y!\ Z!$ — Vgl. dazu § 8.

2) In den üblichen Darstellungen (vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik, IV. Aufl. § 237) läßt man Ω weg. Bei der Vergleichung von Entropie mit „Logarithmus der Wahrscheinlichkeit" wird dann dieses eine Quelle von Undeutlichkeiten (vgl. § 9).

zahlen N_1, N_2, . . , N_j gekennzeichnet, die log $\{\gamma\}$ zu einem Maximum machen.

Es möge

$$\delta N_i = \nu_i \delta Q \qquad \text{oder} \qquad \delta n_i = \nu_i \delta q \tag{33}$$

irgendeine[1]) mögliche, d. h. mit den gegebenen Atomzahlen X, Y, Z verträgliche chemische Umsetzung in unserem System vorstellen; ν_1, ν_2, . . ., ν_j sind positive und negative ganze Zahlen, die die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Moleküle bei der elementaren Umsetzung angeben.[2])

Die kinetische und thermodynamische Ableitung des Dissoziationsgleichgewichts lassen sich dann folgendermaßen gegenüberstellen:

(kinetisch)		(thermodynamisch)	
(34)	$\delta \log \{\gamma\} = 0$	$\delta S = 0$	(34′)
(35)	$\delta V = 0, \quad \delta N_i = \nu_i \delta Q$	$\delta V = 0, \quad \delta n_i = \nu_i \delta q$	(35′)
(36)	$\delta E = \delta\{K + \sum N_i \chi_i\} = 0$	$\delta E = \delta \sum n_i (C_i T + b)_i = 0$	(36′)

Einsetzung der Ausdrücke (26), (31), § 5 für log $\{\gamma\}$ und S und Durchführung des Maximumproblems liefert folgendes Resultat:

$$(37)\left\{\begin{array}{l|l} \sum \nu_i \log N_i = (\log V) \sum \nu_i & \sum \nu_i \log n_i = (\log V) \sum \nu_i \\ + \sum \nu_i \log \alpha_i' - \frac{F}{2K} \sum \nu_i \chi_i & + \frac{1}{R} \sum \nu_i (k_i - C_i - R) \\ + \left(\log \frac{2K}{F}\right) \cdot \sum \nu_i \frac{f_i}{2} & - \frac{1}{RT} \sum \nu_i b_i + \log T) \cdot \frac{1}{R} \sum \nu_i C_i \end{array}\right\} (37')$$

Wir wollen in (37′) V durch den Totaldruck des Gasgemisches p ausdrücken mit Hilfe der Gleichung

$$p V = RT \sum n_i. \tag{38}$$

---

1) Zwischen den Molekülen des Gemisches sind im allgemeinen mehrere verschiedene Umsetzungen möglich, jede charakterisiert durch ein besonderes System der Zahlen ν_1, ν_2, . . ., ν_j. Um das Dissoziationsgleichgewicht völlig festzulegen, d. h. die nötige Anzahl von Gleichungen zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen zu erhalten, muß man alle verschiedenen Umsetzungen [Variationen] betrachten (vgl. M. Planck, Thermodynamik, § 247).

2) M. Planck, Thermodynamik, § 244.

Ferner setzen wir in (37)

$$(39)^{1}) \qquad K = F.\frac{r\,T}{2}, \qquad p\,V = r\,T\sum N_i$$

und führen statt der N_i, (n_i) die „Konzentrationen"

$$(40) \qquad C_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \ldots + N_j} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_j}$$

ein. Man erhält so

$$(41) \left\{ \begin{aligned} \sum \nu_i \log c_i = &- (\log p)\sum \nu_i \\ &+ \sum \nu_i \log \alpha_i' \\ &- \frac{1}{r\,T}\sum \nu_i \chi_i \\ &+ (\log r\,T)\sum \nu_i\left(\frac{f_i}{2}+1\right) \end{aligned} \right| \left. \begin{aligned} \sum \nu_i \log c_i = &- \log p)\sum \nu_i \\ &+ \frac{1}{R}\sum \nu_i (k_i + R \\ &\quad \log R - C_i - R) \\ &- \frac{1}{R}\sum \nu_i\, b \\ &+ (\log T)\frac{1}{R}\sum \nu_i (C_i + R) \end{aligned} \right\} (41')$$

Vergleicht man (41') mit (41) unter Berücksichtigung von (12) bis (14), § 3, so erhält man für „die chemischen Konstanten"

$$(42) \qquad a_i = k_i + R\log R - C_i - R$$

die folgende Gleichung:

$$(43)^{2}) \qquad \frac{1}{R}\sum \nu_i a_i = \sum \nu_i \left\{ \log \alpha_i' + \left(\frac{f_i}{2}+1\right)\log r \right\}$$

oder auch

$$(44) \qquad \frac{1}{R}\sum \nu_i a_i = \sum \nu_i \alpha_i,$$

wo

$$(45) \qquad \alpha_i = \log \alpha_i' + \left(\frac{f_i}{2}+1\right)\log r$$

---

1) Diese beiden Gleichungen müssen eigentlich als Definitionen für die Größen p und T gelten, denn das Phasengebiet im „γ-Raume", welches dem vorgegebenen V, E und N_1, N_2, ..., N_j entspricht, umfaßt neben Maxwell-Boltzmannschen Zustandsverteilungen auch solche, die davon stark abweichen, für die also die Begriffe „Druck und Temperatur des Gases" zunächst gar keinen Sinn haben. Die erdrückende Majorität der Phasenpunkte dieses Gebietes liefert aber Maxwell-Boltzmannsche und dazu unmittelbar benachbarte Verteilungen und für sie gelten die Beziehungen (39), wenn man unter p und T die üblichen thermodynamischen Größen versteht.

2) Das Glied mit log r stammt aus log $r\,T$ in der Gl. (41).

ist, d. h. nach (30) und (25)

$$(46)\qquad \begin{cases} \alpha_i = \log\left[\frac{4\pi.2\pi}{\sigma_i}\sqrt{M_i^3 P_i Q_i R_i}\left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h}\right)^6 r\right] \\ \alpha_i = \log\left[\frac{4\pi}{\sigma_i}\sqrt{M_i^3 P_i^2}\left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h}\right)^5 r\right] \\ \alpha_i = \log\left[\sqrt{M_i^3}\left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h}\right)^3 r\right] \end{cases}$$

für mehr-, zwei- und einatomige Moleküle.

§ 7. Bemerkungen über unbestimmt bleibende additive Beiträge der Atome zur chemischen Konstante des Moleküls.

Wir können mit Molekülen der von uns betrachteten Sorten sehr viele voneinander verschiedene chemische Umsetzungen vornehmen, jede durch ein anderes System der Zahlen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ gekennzeichnet.[1]) So erhalten wir stets eine zugehörige Gleichung für die chemischen Konstanten dieser Moleküle

$$(47)\qquad \frac{1}{R}\sum \nu_i a_i = \sum \nu_i \alpha_i .$$

Trotzdem werden dadurch die a_i nicht vollständig festgelegt. Für *jede* mögliche chemische Umsetzung müssen nämlich die entsprechenden Zahlen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_j$ den Gleichungen genügen:

$$(48)\qquad \sum \nu_i \xi_i = 0, \qquad \sum \nu_i \eta_i = 0, \qquad \sum \nu_i \zeta_i = 0.$$

Daraus folgt: Für jede beliebige chemische Umsetzung wird die entsprechende Gleichung (47) befriedigt durch den Ansatz:

$$49)\qquad \frac{a_i}{R} = \alpha_i + \xi_i u + \eta_i v + \zeta_i w$$

bei noch *völlig willkürlich bleibenden Werten* der Zahlen u, v, w, d. h. *die chemische Konstante eines Moleküls ist völlig bestimmt bis auf additive Konstanten, die die einzelnen Atome in das Molekül mitbringen und bei chemischen Umsetzungen mit sich*

---

1) Vgl. Fußnote 1), S. 622.

mitnehmen.[1]) Bei der Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichts fallen diese unbestimmten Konstanten weg, weil es dabei, wie wir sahen, nur auf $\sum \nu_i a_i$ ankommt.

§ 8. Kritische Bemerkungen über einige verwandte Ableitungen der chemischen Konstanten.

Während Boltzmann die Gleichung

$$S_2 - S_1 = r \log \frac{W_2}{W_1} \tag{59}$$

gebraucht, gebrauchen Planck und im Anschluß an ihm zahlreiche andere Autoren die Gleichung

$$S = r \log W, \tag{60}$$

und zwar gab, wie es scheint, gerade das Nernsttheorem den Anstoß zur Bevorzugung der Gleichung (60) vor der Gleichung (59), weil es einerseits für die Berechnung von S einen natürlichen Nullzustand, anderseits für die Berechnung von W ein natürliches Einheitsmaß darbot: einen beliebigen Zustand des Systems bei $T = 0$.

Bei den meisten Berechnungen der chemischen Konstanten bleibt besonders dunkel, wie die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" eines Gases von seiner Molekülzahl abhängt.

Wir wollen kurz andeuten, wie diese Dunkelheit mit der

---

1) Die Entropiekonstanten k_i besitzen natürlich genau den gleichen Grad von Bestimmtheit und Unbestimmtheit. Dieselbe Unbestimmtheit bleibt bestehen, wenn man die chemischen Konstanten mit Hilfe ihrer Dampfdruckformel ableitet (vgl. „Ergänzende Noten", III) und auch dann, wenn man im Sinne Boltzmanns die Gleichung

$$S^* - S = r[\log\{\gamma^*\} - \log\{\gamma\}]$$

heranziehen würde. Die hierin vorkommenden Molekülzahlen $N_1^*, N_2^*, \ldots, N_j^*$ und $N_1, N_2, \ldots, N_j$ müssen ja auch hier an Relationen von der Form

$$N_i^* - N_i = \nu_i \triangle Q \text{ (vgl. (33), § 6}$$

gebunden sein, damit der Übergang mit der Zahl der vorhandenen Atome X, Y, Z verträglich sei. An Stelle der Gleichung Boltzmanns etwa die Festsetzung

$$S = r \log\{\gamma\}$$

zu gebrauchen, lehnen wir ab aus Gründen, die im § 9 erläutert werden

Bevorzugung der Gleichung (60) zusammenhängt[1]: Man nimmt vor allem als zugegeben an, daß die Entropie des Gases doppelt so groß zu nehmen ist, wenn man Molekülzahl und Volumen gleichzeitig doppelt so groß nimmt. Nun ist die Entropie*zunahme* bei irgendeinem Prozeß in einem Gas von doppelt so vielen Molekülen in der Tat doppelt so groß als die entsprechende Entropie*zunahme* im ursprünglichen Gas. Hat es aber einen Sinn, die *Entropie selber* doppelt so groß zu nehmen und *dadurch die Entropiedifferenz zwischen dem verdoppelten und dem einfachen Gas festzulegen*? Durch welchen umkehrbaren Prozeß will man denn aus einem Quantum Gas das doppelte Quantum erzeugen? Und das wäre doch erforderlich, um die Entropiedifferenz $\int dQ/T$ thermodynamisch klar zu definieren. — Wegen der Gleichung (60) steht man dann vor der schwierigen Aufgabe, irgendwie erreichen zu müssen, daß „die thermodynamische Wahrscheinlichkeit" eines doppelten Gasquantums gleich dem Quadrat der „thermodynamischen Wahrscheinlichkeit" des einfachen Quantums wird.[2])

Um hier Klarheit zu schaffen, muß man auf die Boltzmannsche Gleichung (59) zurückgehen und sie anwenden auf einen reversibelen Prozeß, bei dem die Molekülzahlen sich verändern.

Wir wollen nun noch etwas näher das Verhältnis besprechen zwischen unserer Darstellung und anderen verwandten.[3]) Dabei handelt es sich uns ganz besonders um die Art, wie in den verschiedenen Darstellungen die Terme $N_i \log N_i$ zustande

---

1) O. Stern bemerkt kürzlich wieder: „Die Schwierigkeit bei dieser Ableitung besteht in der Einführung der Größe N, die in ziemlich willkürlicher Weise geschieht." (Ztschr. f. Elektrochemie **25**. S. 79. 1919 oben rechts.

2) Vgl., was wir über die Größen Ω und I, die bei unserer Darstellung in der Entropie und $\log \{\gamma\}$ auftreten, in den Fußnoten 1) und 2), S. 621, sagen.

3) Betreffs der Darstellungen von Lenz (Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen. Teubner, S. 125. 1914) und Keesom (Phys. Ztschr. **14**. S. 212. 1913), die die Methode von Debye von festen Körpern auf Gase übertragen, verweisen wir auf die Besprechungen, die H. A. Lorentz (Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam **23**. (I) S. 515. 1914, § 6) und O. Stern, (Ztschr. f. Elektrochemie **25**. S. 79. 1919, Abschn. C, gegen Ende) davon geben.

kommen. In unserer Darstellung stammen sie aus dem kombinatorischen Faktor

$$(61) \qquad \mathfrak{P}\frac{X!\,Y!\,Z!}{N_1!\,N_2!\ldots,N_j!\,\sigma_1^{N_1}\sigma_2^{N_2}\sigma_j^{N_j}}.$$

Betrachtet man nicht, wie wir es taten, ein *Gasgemisch*, sondern ein einheitliches Gas von einatomigen[1]) Molekülen, so reduziert sich der kombinatorische Faktor $\mathfrak{P}$ auf:

$$(62) \qquad \mathfrak{P} = \frac{X!}{X!} = 1.$$

Wie konnten dann aber die Autoren, die sich auf die Betrachtung eines einheitlichen Gases beschränkten, eine „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" berechnen, deren Logarithmus einer brauchbaren Entropieformel entspricht? D. h. wie erreichen sie, daß die Entropie nicht den Term

$$(63) \qquad R\log V \qquad \text{sondern} \qquad R\log\frac{V}{n_i}.$$

enthält?

1. O. Sackur[2]) erreicht das angestrebte Ziel durch eine eigenartige Quantisierung der Bewegung der Gasmoleküle; man kann sagen, daß er so quantisiert, als ob jedes Molekül absonderlich in eine Zelle vom Volumen V/N_i eingeschlossen wäre.

2. M. Planck[3]) erreicht ebenfalls für den Term (63) nur erst dadurch die gute Form, daß er den Phasenraum der Moleküle (μ-Raum) in desto größere „Elementargebiete" zerlegt, je größer die Zahl der Moleküle ist ($G = Ng$). Eine nähere Begründung für dieses Verfahren und die Festlegung von g werden als noch offene Probleme bezeichnet.[4])

---

1) Das gleiche gilt für ein Gas mit mehratomigen Molekülen, für die $\sigma = 1$ ist.

2) O. Sackur, Ann. d. Phys. 40. S. 76. 1913.

3) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., §§ 126, 133.

4) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 131; auch M. Planck, Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen (Teubner 1914), S. 7; Phys. Ztschr. 14. S. 258. 1913. — In einer späteren Abhandhandlung (Sitzber. d. Preuß. Akad. Berlin S. 653—667. 1916) kommt Herr Planck noch einmal auf die Frage zurück, wobei er die Permutabilität der Moleküle berücksichtigt, doch betrachtet er selbst seine dortige Erörterung nicht als eine kombinatorische Begründung seiner Festsetzung über die Elementargebiete.

3. H. Tetrode (Abhandlung (I))[1] stattet den Ausdruck für die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" mit dem Faktor $1/N_i!$ aus, *damit* ihr Logarithmus die von der Entropie übernommene Abhängigkeit zeige. Eine kombinatorische Begründung dieser Teilung durch $N_i!$ wird aber nicht gegeben.[2])

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912.

2) H. A. Lorentz (Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam 23. (I) S. 515. 1914; Proceedings, Amsterdam 19. S. 737. 1917) weist am Ende von § 5 darauf hin. H. Tetrode kommt in seiner Abhandlung (II), in der er die neue Ableitung mit Hilfe des Verdampfungsprozesses gibt, in einem Anhang aus Anlaß der Bemerkung von Lorentz noch einmal auf seine erste Ableitung zu sprechen. Doch legt er auch hier — nur ausführlicher — dar, daß die Teilung durch $N_i!$ nötig ist, damit man zur gewünschten Abhängigkeit der Entropie von N_i gelange. — P. Scherrer (Göttinger Nachr. S. 154. 1916) beruft sich bei dem gleichen Vorgehen ohne jede nähere Erläuterung auf J. W. Gibbs, Statistical Mechanics, 1902.

(Eingegangen 19. Mai 1921.)

Bemerk. bei Korrektur (auf Verantwortung allein von P. Ehrenfest mangels Möglichkeit genügend rascher Korrespondenz mit V. Trkal). M. Planck verläßt in der 4. Aufl. (1921) der „Wärmestrahlung" den in § 8, Bemerk. 2, erwähnten Weg ($G = Ng$) und begründet in § 182, 183 des Buches die Division durch $N!$ mit Hilfe der Permutabilität der Moleküle ähnlich wie in seiner Abhandlung Berl. Akad. 1916. Da ich vermute, daß noch mancher außer mir große Mühe mit diesen §§ 182, 183 haben wird, so sei es mir erlaubt auszusprechen, daß ich trotz aufrichtiger Bemühung nicht imstande bin, die dort gegebene Begründung für Division durch $N!$ zu begreifen. [Vgl. zur Kritik unsere Gl. (62)].

5. *Zur Wasserfalltheorie der Gewitter;* *von P. Lenard.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)[1])

Es soll hier über Beobachtungen an fallenden Wassertropfen berichtet werden, die einen eigentümlichen, bisher unbekannten Vorgang zeigen, der in Gewitterwolken unterhalb der Schnee- oder Hagelgrenze ohne Zweifel statthat und der es sehr wohl verstehen läßt, wie Wasserfallelektrizität in solchen Wolken ausgiebig wirksam werden kann. Die Beobachtungen wurden von Herrn E. Hochschwender im Verlaufe einer schon 1913 begonnenen, dann durch den Krieg unterbrochen gewesenen Untersuchung ausgeführt[2]), deren Ausgangspunkt eben die Frage war, inwiefern in einer Wolke von genügendem Wassergehalt so reichliche Elektrizitätsentwicklung durch Wasserfallwirkung stattfinden könne, daß hierauf mit Recht eine Gewittertheorie sich gründen ließe. Unter Wasserfallwirkung verstehen wir dabei die an Wasserfällen reichlich auftretende negative Elektrisierung der Luft (positive des Wassers), deren Sitz der Fuß des Wasserfalles ist, wo die herabfallenden Wassermassen auf Wasserflächen oder auf das feuchte Gestein aufschlagen. Die zuerst in der freien Natur

1) Die Hauptresultate wurden vorgetragen bei der Naturforscherversammlung in Mannheim im Septemper 1920. Vgl. auch den 6. Tätigkeitsbericht des Radiolog. Instituts (Zeitschr. f. techn. Phys. 2. S. 10. 1921).

2) Veröffentlicht als Dissertation „Über das Zerblasen von Wassertropfen im Luftstrom und die Wasserfalltheorie der Gewitter", Heidelberg, 24. Juli 1919. Vorher schon in gleicher Richtung im Radiolog. Institut angestellte Versuche der Herren Botez und Trübi waren erfolglos geblieben; sie hatten aber bereits das nicht zuverlässige Gelingen einer Wiederholung der Simpsonschen Versuche gezeigt; vgl. P. Lenard, „Probl. komplexer Moleküle" II. S. 23 (Heidelberg bei Winter 1914).

an den großen Wasserfällen der Alpen beobachtete Wirkung ist schon vor langer Zeit auch im Laboratorium eingehend studiert worden[1]) und ist dann fortgesetzt Gegenstand weiterer Untersuchung gewesen.[2]) Besonders wurde auch die Elektrizitätsentwicklung derjenigen Vorgänge quantitativ untersucht, sei es durch direkte Messung oder, wo dies nicht möglich war, durch einwandfreie Schlüsse, deren Vorkommen in regnenden Wolken anzunehmen ist[3]), nämlich das Zusammenprallen von Tropfen untereinander und das Zerreißen von Tropfen. Das Ergebnis war, daß diese Vorgänge nicht genügend elektrisch wirksam sind, um darauf eine Gewittertheorie gründen zu können, welches letztere Herr Simpson früher, aber auf Grund nicht genügend einwandfreier, auch nicht mit Sicherheit reproduzierbarer Beobachtungen unternommen hatte.[4]) Weiter war durch das Studium der elektrischen Doppelschicht an Wasseroberflächen — als der Ursache der Wasserfallelektrizität — klar geworden, daß Zerreißen von Wassermassen durch Schwere (wie beim Abfallen von Tropfen) oder durch Trägheitswirkung (wie beim Zerfahren von Wasserstrahlen an einem Hindernis oder beim Zerfahren eines im Luftstrom schwebenden Tropfens infolge innerer Wirbelbewegung[5])) von vornherein garnicht als wirksam zu erwarten seien, wohl aber im Gegensatz dazu *Zerblasen* von Wasser durch einen Luftstrom, wie es im be-

---

1) P. Lenard, „Über die Elektrizität der Wasserfälle", Wied. Ann. 46. S. 584. 1892.

2) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von A. Becker, Starks Jahrb. der Radioaktivität 9. S. 52. 1912; ferner P. Lenard, „Probleme komplexer Moleküle" 1914 und Ann. d. Phys. 47. S. 463. 1915.

3) Vgl. P. Lenard, „Über Regen", Meteorol. Zeitschr. S. 249. 1904.

4) G. C. Simpson, Phil. Trans. 209. S. 397. 1909. Zur Kritik dieser Arbeit vgl. P. Lenard, „Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 31 u. f. und Ann. d. Phys. 47. S. 484. 1915. u. f., außerdem besonders die Dissertation von E. Hochschwender. Diese Kritik betrifft die physikalischen Grundlagen der Wasserfalltheorie der Gewitter. Zur Kritik durch meteorologische Beobachtungen vgl. die w. u. herangezogenen Arbeiten der Herren Schindelbauer, Simpson, Geitel, Seeliger, Gschwend.

5) Vgl. die bereits zitierte Untersuchung „Über Regen" (Meteorol. Zeitschr.).

kannten Zersprüher stattfindet.[1]) Denn die äußere, negativ geladene Belegung der Doppelschicht an der Wasseroberfläche zeigte sich nicht etwa in der angrenzenden Luft gelegen, wie man von vornherein hatte wohl erwarten dürfen, sondern in der äußersten Oberflächenschicht des Wassers selbst — die positive Belegung etwas weiter innen im Wasser —, so daß für Elektrizitätsentwicklung nicht die Abtrennung der an die Oberfläche grenzenden Luftschicht von Wasser in Betracht kommt, sondern vielmehr die Abtrennung genügend kleiner Wasserteile aus der Oberflächenschicht. Eben letzteres kann beim Zerblasen von Wassermassen mittels stoßweise tangential angreifender Luftströme erwartet werden, nicht aber beim Zerreißen oder Zerfahren des Wassers durch Wirkung seiner Schwere oder Trägheit, wobei die äußerste Molekülschicht von keinen anderen Kräften ergriffen wird, als die benachbarten inneren Schichten auch, so daß kein Anlaß zur Abtrennung äußerster Oberflächenteile vorhanden ist.

Auch beim Aufschlagen von Wasser auf ein Hindernis, wie am Fuße eines Wasserfalles, ist nicht etwa die Abtrennung der Luft vom Wasser infolge plötzlicher Verkleinerung der Wasseroberfläche als elektrisch wirksam zu betrachten, sondern das Zerblasen der Wasseroberfläche durch die zwischen den unten ankommenden Wassermassen und dem Hindernis heftig herausgetriebene Luft.

Nachdem so genügendes Verständnis für die vorhandenen Möglichkeiten elektrischer Wasserfallwirkung gewonnen war, blieb in bezug auf die Gewittertheorie nur die Frage offen, ob ein *Zerblasen* von Tropfen unter den in einer Gewitterwolke obwaltenden Umständen wirklich stattfindet. Ist die Frage zu bejahen, so ist eine Wasserfalltheorie der Gewitter als grundsätzlich berechtigt nachgewiesen. Ich habe nach Beobachtungen an Wassertropfen im Luftstrom eines Ventilators Bejahung der Frage angenommen, falls der zur Bildung sehr wasserreicher Wolken jedenfalls notwendige aufsteigende Luftstrom von über 8 m/sec Geschwindigkeit *genügend tumul-*

1) „Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 27 u. f.

tuarisch ist.[1]) Ob das letztere zutreffe, konnte noch fraglich erscheinen. Es wurde von sehr beachtlicher Seite bezweifelt, „daß die Luftbewegung in so kleinen Raumelementen tumultuarisch abläuft, daß sie an verschiedenen Stellen desselben Tropfens in ungleichartiger Weise angreift, denn nur so könnte man sich das Abreißen kleinster Teile der molekularen Oberflächenschicht bewirkt denken.“[2]) Um hier Aufklärung zu schaffen, mußte der Vorgang des von mir beobachteten explosionsartigen Zerreißens von Wassertropfen im tumultuarischen Luftstrom genau im einzelnen untersucht werden und dies ist von Herrn Hochschwender eingehend mit quantitativer Verfolgung aller wesentlich in Betracht kommenden Umstände ausgeführt worden. Der dabei benutzte Apparat ist ähnlich dem von mir früher beschriebenen[3]); er besteht aus einem sehr kräftigen und breiten Ventilator zur Erzeugung des nach oben gerichteten Luftstroms und aus der darüber befindlichen Abtropfvorrichtung.[4]) Es zeigte sich, daß bei genügender *Veränderlichkeit* der aufsteigenden Luftgeschwindigkeit ganz eigentümliche, nur bei Augenblicksbeleuchtung erkennbare Vor-

---

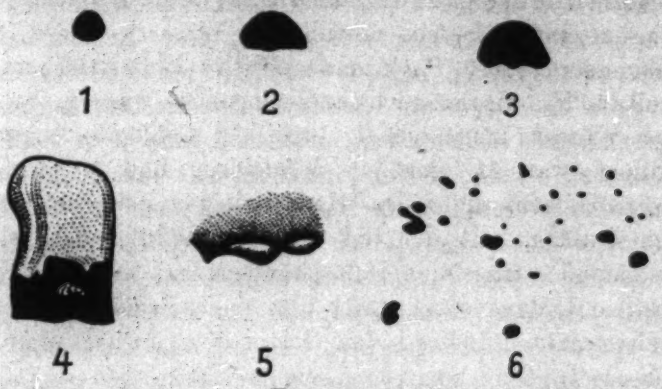
1) Man sehe die ausführliche Auseinandersetzung hierüber in den Ann. d. Phys. 47. S. 486 und 487. 1915. Es ist dort auch eine Berechnung der nach meinen Messungen zu erwartenden Elektrizitätsmenge und ein Vergleich derselben mit der nach Kohlrausch zur Blitzbildung notwendigen mitgeteilt. Auch ist eine praktische Prüfung der Wasserfalltheorie der Gewitter mittels Luftschiffes (Salzausstreuung auf die Gewitterwolke) vorgeschlagen. (Infolge eines Druckfehlers sind dort 1000 kg Salz für 1 cm² Wolkenoberfläche angegeben: es soll aber 1 km² heißen.) Eine ganz eingehende quantitative Behandlung der elektrischen Vorgänge in wasserreicher regnender Wolke bei genügend tumultuarischem aufsteigendem Luftstrom hat Herr Seeliger gegeben (Wiener Akad. 125 (IIa) S. 1167. 1916).

2) H. Geitel, „Zur Frage nach dem Ursprung der Niederschlagselektrizität“, Phys. Zeitschr. 17. S. 459. 1916. Die Abhandlung bietet eine vortreffliche, höchst sachkundige und literaturkundige kritische Darstellung aller Gewittertheorien nach dem damaligen Stand der Kenntnis. Die Darstellung gilt auch bis heute noch; nur haben die im Vorliegenden zu betrachtenden Versuche Herrn Hochschwenders in bezug auf die Wasserfalltheorie neues Licht zugunsten der letzteren beigebracht.

3) „Über Regen“, Meteorol. Zeitschr. 1904, Fig. 1.

4) Genaue Beschreibung und Abbildung vgl. in der Dissertation von Hochschwender.

gänge auftreten, welche dem freien Auge nur als plötzliches Zerreißen des Tropfens ohne weitere Einzelheiten erscheinen. Der Tropfen wird, wie Herr Hochschwender gezeigt hat (vgl. die Figuren)[1]), von unten her durch den Luftstrom hutartig ausgehölt (Figg. 2 u. 3) und dann schnell von innen heraus



Figg. 1—6.
Ungefähr natürl. Größe. Zeit zwischen Figg. 1 und 4 etwa $^1/_{35}$ Sek.

zerblasen, wobei sein oberer Teil auf Augenblicke in eine dünne Haut sich verwandelt (Fig. 4), die kurz danach vom Luftstrom durchlöchert wird, wobei der nun plötzlich frei durch den ringförmigen Wasserrest (Fig. 5) blasende Luftstrom offenbar eine große Zahl kleinster Tröpfchen von diesem Wasserrest nach oben abbläst, während die verbleibenden größeren Teile mehr seitlich auseinandergetrieben werden (Fig. 6). Daß die mit dem Luftstrom entweichenden kleinsten Tröpfchen negative elektrische Ladung mit sich nehmen, während die größeren Tropfen positive Elektrizität tragen, wie es nach unserer Erklärung der Wasserfallwirkung zu erwarten war, wurde von Herrn Hochschwender durch elektrometrische Versuche direkt nachgewiesen, wobei die Elektrizitätsentwicklung auch quantitativ genügend sich zeigte. Der Vorgang ist offenbar im wesentlichen der gleiche wie beim be-

1) Die Figuren sind nach Herrn Hochschwenders photograph. Aufnahmen gezeichnet; sie zeigen alles für wesentlich gehaltene vollkommen gut. Autotypische Abdrücke einer größeren Zahl von Aufnahmen, die allerdings auch etwas störende Unvollkommenheiten der Beleuchtungseinrichtung wiedergeben, findet man in Herrn Hochschwenders Dissertation.

kannten Zersprüher, wobei das zur Rohrmündung hingesaugte Wasser ebenfalls vom Luftstrom zerblasen wird[1]) und wobei man ebenfalls den herabfallenden Tropfenregen positiv, die mit dem feinsten Wasserstaub entweichende Luft aber negativ geladen findet.

Herr Hochschwender fand beim soeben beschriebenen Zerblasen eines Tropfens destillierten Wassers von 4,78 mm Durchmesser $0{,}8 \cdot 10^{-12}$ Coulomb positive Elektrizität an dem so vollständig wie möglich aufgefangenen Wasser, was auf 1 cm³ Wasser umgerechnet $1{,}4 \cdot 10^{-11}$ Coulomb entspricht. Allerdings war es nicht zu vermeiden, daß viele gröbere Wassertröpfchen, die einen Hauptteil der positiven Ladung tragen mußten, mit der die negative Ladung des feinsten Wasserstaubes tragenden Luft unaufgefangen entwichen. Die gemessene Ladung stellt daher nur einen Bruchteil der wirklich abgetrennten Ladung dar, die in der Gewitterwolke weit besser zur Geltung kommen kann, wo die großen verfügbaren Höhenunterschiede eine weit vollkommenere Trennung der feinsten und der gröberen Wasserteile ermöglichen. Dem entspricht auch das früher schon veröffentlichte Resultat vom Zersprüher, wobei die Auffangung des positiven Wasserstaubes getrennt von der die negativen Träger fortführenden Luft weit besser möglich ist, als bei den zerblasenen Tropfen und wobei $7 \cdot 10^{-10}$ Coulomb für 1 cm³ sich ergaben.[2]) Es sind daher die von Herrn Seeliger[3]) seiner eingehenden quantitativen Betrachtung der elektrischsn Vorgänge in Gewitterwolken zugrundegelegten 10^{-10} Coul./cm³ als durch Wasserfallwirkung in der Wolke gebildet und bis zur Blitzentladung führend vollkommen gerechtfertigt, vorausgesetzt, daß die Luftbewegung die geeignete Beschaffenheit hat.

In letzterer Beziehung ist wichtig, daß der oben abgebildete elektrisch wirksam gefundene Vorgang des „Zerblasens" von Wassertropfen, wie bereits hervorgehoben, nur bei stoßweise

1) Man sieht hier bei mikroskopischer Beobachtung in der Augenblicksbeleuchtung elektrischer Funken ungleichmäßig und wechselnd geformte Wassergebilde unter dem Einfluß des Luftstroms aus dem Rohre steigen, die an ihren Rändern in Zerfetzung begriffen sind (vgl. „Problemes komplexer Moleküle", Teil II, Note 47).

2) „Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 27.

3) a. a. O.

schwankender aufsteigender Luftgeschwindigkeit eintritt. Offenbar sind es die bei plötzlicher Steigerung der Luftgeschwindigkeit an der Unterfläche der trägen, der Geschwindigkeitsänderung nicht sogleich folgenden Wassermasse auftretenden kurzdauernden großen Überdrucke der Luft, welche die Höhlung und die daran anschließenden Vorgänge bewirken. Im Gegensatz dazu steht der von mir früher beobachtete Vorgang des „Zerfahrens", der langsamer verläuft, eines sehr konstanten, wirbelfreien Luftstromes bedarf und elektrisch nur wenig wirksam oder unwirksam gefunden wurde.[1]) Er kommt zustande wenn die Oberflächenschichten des Tropfens bei ruhigem Schweben desselben Zeit haben, dem nach aufwärts gerichteten Luftstrom nnter dem Einfluß der tangential gerichteten Reibungskraft zu folgen, ohne daß der Tropfen zerrissen wird, wobei in demselben ein Wirbelring sich ausbildet, der sich dann öffnet und nachher in Tropfen zerfällt.[2]) In der freien Atmosphäre spielt dieser Vorgang in seiner reinen Form wohl nur selten eine Rolle, da genügende Schwankungen des nach aufwärts gerichteten Luftstroms wohl meist nicht fehlen. Immerhin müßte bei wasserreichen großtropfigen Regen, wenn dieselben ohne starke Elektrizitätsentwicklung ablaufen, angenommen werden, daß derartiges Zerfahren der Tropfen durch Übergreifen der Luftbewegung vom Umfang aus nach Innen ohne das elektrisch wirksame Zerblasen in feinste Teile stattfindet, wenn auch natürlich nicht immer ganz in der reinen im stetigen Luftstrom eines Ventilators zu beobachtenden Form.

Die zum elektrisch wirksamen Zerblasen notwendigen Schwankungen der Luftgeschwindigkeit sind nach Herrn Hochschwenders Messungen aus der 4. Spalte der folgenden Tabelle ersichtlich.[3]) Die 2. Spalte enthält die nach meinen

1) „Über Regen", Meteorol. Zeitschr. 1904 (die dortige den Vorgang erläuternde Fig. 2 ist verkehrt gedruckt; oben und unten ist zu vertauschen); „Probleme komplexer Moleküle", Teil II, S. 31.

2) Solche Verwandlung von Tropfen in Wirbelringe kann man auch beim Hineintropfen einer gefärbten Flüssigkeit im Wasser sehen.

3) Ich habe in dieser Tabelle Herrn Hochschwenders und meine früheren Messungen noch besser auszunutzen gesucht, als es in seiner Dissertation geschehen ist. Es wurden die beobachteten Werte graphisch ausgeglichen und interpoliert. Die betr. Kurve schloß sich gut an die zu erwartenden Endwerte $r_3 = \infty$ für $r = 0$ und $r_3 = 0$ für $r = \infty$ an.

Tropfendurchmesser	Luftgeschwindigkeit zum Schweben v_1	Luftgeschwindigkeit zum Zerblasen v_2	Schwankung $v_3 = v_2 - v_1$
mm	m/sec	m/sec	m/sec
2,5	6,4	20	14
3	6,9	17,6	10,7
3,5	7,4	15,8	8,4
4	7,7	14,1	6,4
4,5	8,0	13,0	5,0
5	8,0	12,0	4,0
5,5	8,0	10,9	2,9
6	8,0	10,0	2,0

früheren Messungen zum Schweben, d. i. also überhaupt zur reichlichen Ausbildung der in der 1. Spalte verzeichneten Tropfengrößen notwendigen aufsteigenden Luftgeschwindigkeiten.[1]) Die 3. Spalte gibt die stärkeren Luftgeschwindigkeiten an, deren genügend plötzliches Eintreten[2]) relativ zum Tropfen nach Herrn Hochschwenders Messungen das oben beschriebene und abgebildete elektrisch wirksame Zerblasen derselben zur Folge hat. Die Schwankungen der Luftgeschwindigkeit, welche demnach zu diesem Zerblasen während des Schwebens notwendig sind, Spalte 4, ergeben sich durch Differenzbildung aus den Spalten 2 und 3. Man sieht, daß mit wachsendem Tropfendurchmesser die zum Zerblasen erforderlichen Schwankungen der aufsteigenden Luftgeschwindigkeiten kleiner werden; zugleich wachsen die zum Schweben, also zur ausgiebigen Ausbildung der betreffenden Tropfengröße erforderlichen Luftgeschwindigkeiten selbst, so daß die Schwankungen relativ zur Mittelgeschwindigkeit um so mehr kleiner werden. Für die größten möglichen Regentropfen, 5,5 mm Durchmesser[3]), ist nur die geringe Schwankung von rund 3 m/sec, bei der mittleren Geschwindigkeit von 8,0 m/sec erforderlich, um die Tropfen

1) „Über Regen", Meteorolog. Zeitschr. 1904. S. 254. In der dortigen Tabelle ist ein Druckfehler zu berichtigen: Es soll bei $2r = 1{,}5$ mm $v = 1{,}2$ (nicht 1,7) m/sec heißen.

2) Innerhalb einiger hundertel Sekunden in Hrn. Hochschwenders Versuchen.

3) Größere Tropfen können auch in nicht schwankenden Luftströmen nur für die Dauer weniger Sekunden bestehen, da sie dann zerfahren („Über Regen" a. a. O. S. 257).

während ihres Schwebens zu zerblasen. Sinkt z. B. die Luftgeschwindigkeit zeitweilig auf 6,5 m/sec, so beginnen die größten Tropfen mit 1,5 m/sec relativ zur Erde herabzufallen; steigt dann genügend plötzlich die Luftgeschwindigkeit auf 9,5 m/sec, so tritt gleichzeitig mit der Verhinderung des weiteren Herabfallens das Zerblasen der Tropfen ein. Der feinste Wasserstaub mit der negativen Elektrizität[1]) geht mit dem Luftstrom in große Höhen; die gröberen, positiv geladenen Tröpfchen vereinigen sich bald mit größeren, noch nicht zerblasenen Tropfen[2]), die dadurch beim nächsten Luftstoß zum Zerblasen kommen, und so fort. Es ist nicht zu bezweifeln, daß solche relativ geringe Schwankungen im aufsteigenden Luftstrom nicht fehlen werden, sobald die für das Zustandekommen großer Tropfen, wie fast alle Gewitterregen sie enthalten, erforderliche Geschwindigkeit von rund 8 m/sec überhaupt vorhanden ist[3]), daß also das elektrisch wirksame Zerblasen in großtropfigem Regen meist auch wirklich stattfinden wird, womit die Berechtigung der Wasserfalltheorie der gewöhnlichen, mit großtropfigem Regen verbundenen Gewitter gesichert ist.[4]) Bei Tropfen unter 4 mm Durchmesser würden die Schwankungen der aufsteigenden Geschwindigkeit schon

---

1) Nach der eingangs erörterten Theorie der Wasserfallelektrizität und der Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten sind dies Tröpfchen von kleinerem Durchmesser als Radius der Wirkungssphäre, 0,000008 mm bei Wasser nach Herrn Walters hierauf gerichteter eingehender Untersuchung (Dissertation Heidelberg, Mai 1918).

2) Eingehendes über diesen Vorgang: „Über Regen" (a. a. O.) S. 254 u. f.

3) Vgl. hierüber auch die in Herrn Hochschwenders Dissertation (Abschnitt V) besprochene Literatur über die Beschaffenheit der atmosphärischen Luftströmungen.

4) Das von Herrn H. Mache unter günstigen Beleuchtungsverhältnissen beobachtete Aufblitzen einzelner Tropfen bald da bald dort in der Regenwand eines heftigen Gewitters (Meteorol. Zeitschr. 36. S. 350. 1919) kann geradezu als das Augenscheinlichwerden des von uns hier untersuchten elektrisch wirksamen Zerblasens der Regentropfen betrachtet werden. Die plötzliche Zerteilung je eines großen, wenig Licht reflektierenden Tropfens in viele kleine, viel Licht reflektierende Tröpfchen muß dem Auge bei günstiger Beleuchtung als Aufblitzen erscheinen, wie es Herr Mache überzeugend erläutert hat. Der Anblick der Erscheinung im Ventilatorluftstrom, aus nicht zu großer Nähe, entspricht dem auch vollkommen.

größer als diese selbst sein müssen (vgl. die Tabelle), was wohl nicht so leicht in genügender räumlicher Ausdehnung wird eintreten können.[1]) Es setzt daher die Wasserfalltheorie der Gewitter das genügende Vorhandensein von Tropfen von 4 mm und größerem Durchmesser in einer Gewitterwolke voraus, was der Erfahrung bei Regentropfenmessungen aber auch gut entspricht[2]), dazu genügende Schwankungen des aufsteigenden Luftstroms, welche genügend lange Zeit ohne zu starkes Nachlassen des Luftstroms und also Herabfallen des Wassers anhalten müssen. Eben hierin würde das „genügend Tumultuarische" des Luftstroms bestehen, das wir von vornherein als Bedingung für Wasserfallgewitter angegeben haben. Daß die Bedingung zur Sommerzeit und in den Tropen leicht erfüllt sein kann, ist nicht zu bezweifeln, und es gewinnen nach Kenntnis von Herrn Hochschwenders Resultaten die Ausführung der Herren Geitel und Seeliger[3]) über die Berechtigung der Wasserfalltheorie der Gewitter volle und zweifelsfreie Bedeutung. Anders ist es bei kleintropfigen Landregen; hier kann der genügend tumultuarische Verlauf der Luftströme im allgemeinen zweifelhaft sein; denn gerade für die kleinen Tropfen müßten nach Herrn Hochschwenders Resultat, wie bemerkt, die Schwankungen der aufsteigenden Geschwindigkeit besonders groß sein um Wasserfallwirkung erwarten zu lassen. Es ist daher für die auch bei Landregen nicht fehlende Elektrizitätsentwicklung, welche allerdings gewöhnlich nicht bis zur Blitzbildung sich steigert, wohl eine andere Ursache anzunehmen[4]), und es kommt hier-

---

1) Es stimmt dies mit meiner schon 1904 „Über Regen" gemachten Angabe überein, „daß Regentropfen bis zu 4 mm Durchmesser unter allen Windverhältnissen unversehrt ihren Weg durch die Luft finden werden."

2) Aus dem elektrisch nicht mitwirkenden Rande von Gewitterwolken können natürlich auch kleinere Regentropfen fallen.

3) Zitate s. oben.

4) In diesem Sinne sprechen auch die hauptsächlich an kleintropfigen Landregen gewonnenen Beobachtungen von Herrn Schindelbauer in ihrem Gegensatz zu den an tropischen Gewittern gemachten Beobachtungen des Herrn Simpson. Vgl. Schindelbauer, „Veröff. d. K. Pr. Meteorol. Instituts" Nr. 263; Simpson, Physik. Zeitschr. 14. S. 1057. 1913; Schindelbauer, Physik. Zeitschr. 14. S. 1292. 1913.

für besonders die Influenztheorie der Herren Elster und Geitel in Betracht, nachdem die „Ionentheorie“ der Herren Wilson und Gerdien als ungenügend befunden worden ist.[1]) Dasselbe könnte auch für die Schneegewitter gelten.

Daß die bei Regenfällen häufig zu beobachtende Erniedrigung oder gar Umkehr des Erdpotentialgefälles ihren Sitz — im Gegensatz zu den bisher betrachteten Vorgängen — überhaupt nicht in den Wolken hat, sondern daß sie Wasserfallwirkung der auf den feuchten Erdboden oder auf Wasserflächen treffenden Regentropfen ist, habe ich schon 1892 eingehend begründet[2]), wie es auch durch alle seitherige Erfahrung als bestätigt zu betrachten ist.

Heidelberg, Mai 1921.

---

1) Siehe H. Geitel, Physik. Zeitschr. 17. S. 468. 1916; R. Seeliger, Wiener Ber. 125 IIa. S. 1167. 1916; P. Gschwend, Starks Jahrb. 17. S. 74. 1920. Man vgl. außerdem die gegen die physikalischen Grundlagen der „Ionentheorie“ vorliegenden Einwände, „Probleme komplexer Moleküle“ 3. S. 53. 54. Der von Herrn Gschwend (a. a. O. S. 75) gegen die Wasserfalltheorie der Gewitter gemachte Einwand, daß er nie Regentropfen von annähernd 130 mg Gewicht (6,3 mm Durchmesser) gefunden habe, trifft nicht; denn es ist bekannt („Über Regen“, Meteorolog. Zeitschr. 1904), daß Tropfendurchmesser über 5,5 mm überhaupt nicht bestehen können, und Durchmesser von 5 mm sind sehr wohl in Regen gemessen worden.

2) Wied. Ann. 46. S. 629. 1892 u. f.

(Eingegangen 8. Juli 1921.)

6. *Symmetrische, miteinander gekoppelte Liniengruppen im Eisenspektrum;* von *E. Gehrcke.*

(Hierzu Tafel III.)

Kürzlich hat Hr. Glaser[1]) eine vorzügliche Photographie von Teilen des violetten Eisenspektrums veröffentlicht. Diese läßt, wie im folgenden dargelegt wird, interessante Gruppierungen von Eisenlinien erkennen.

In Taf. III wird die Glasersche Aufnahme (Fig. 4 bei Glaser) wiedergegeben; darunter sind zusammengehörige Liniengruppen besonders gezeichnet und zwar im gleichen Maßstab und in möglichst genauer Anlehnung an die Originalaufnahme. Die Zahlen bedeuten die Abstände benachbarter Linien in Millimetern. Ein Pfeil kennzeichnet die Mitte einer Liniengruppe.

Am auffälligsten ist die mit *A* bezeichnete Gruppe von 6 Linien, welche hinsichtlich der gegenseitigen Abstände und der Intensitäten um die Mitte bei λ 4221 Å.-Einheiten symmetrisch aufgebaut liegen. Man sieht diese Tatsache der Symmetrie schon ohne Messung, wenn man (in der Originalaufnahme) die dem Komplex der 6 Linien benachbarten von rechts und links mit Papierblättern abdeckt.

Besonders überzeugend zeigt sich die Symmetrie der zu einer Gruppe gehörenden Linien bei der mit *B* bezeichneten, weit ausgedehnten Schar von 14 Linien. Die Mitte dieser Gruppe liegt bei λ 4215. Augenscheinlich sind die beiden

1) L. Glaser, Annalen für Gewerbe und Bauwesen. 88. S. 32. 1921 (15. Februar).

äußersten Linien die beiden stärksten, die im Bilde vorkommen, und es ist überraschend zu sehen, daß die diesen beiden Linien naheliegenden Gruppen von je 4 eng aneinanderliegenden Linien in symmetrischer Wiederkehr der Abstände und Intensitätsverhältnisse rechts und links auftreten.

Auch die Gruppe *C*, die offenbar zwischen je zwei sehr starken Doppellinien liegt und die aus 6 Linien besteht, ist bemerkenswert; ihre Mitte liegt bei λ 4193,3. — Gruppe *D* hat ihre Mitte augenscheinlich bei λ 4195,5. Die Gruppe *E* ist in der Mitte nicht leer, sondern besitzt im Gegensatz zu den vorher betrachteten Gruppen eine *mittlere* Spektrallinie bei λ 4235; sie enthält 9 Linien. Gruppe *F*, mit der Mitte bei λ 4199,3, umfaßt 16 Linien.

Ob unter den Abständen aller Linien eine gewisse Gesetzmäßigkeit insofern vorliegt, daß hier möglicherweise ganzzahlige Vielfache einer Grundeinheit auftreten, soll nicht behauptet werden, obwohl Hinweise auf derartiges vorzuliegen scheinen.

Besonders interessant ist, daß die einzelnen Liniengruppen nicht unabhängig voneinander, sondern miteinander verkoppelt sind; so gehören z. B. die beiden äußeren Komponenten der Gruppe *A* und ihre linke innere Komponente auch der Gruppe *B* an. Diese Verkopplung ist augenfällig. Auch in anderen der betrachteten Fälle scheinen Verkopplungen vorzuliegen, wennschon manchmal weniger überzeugend. Unregelmäßigkeiten in der Intensität symmetrischer Komponenten finden durch die Zugehörigkeit zu *verschiedenen* Gruppen ihre Erklärung.

Was die Deutung der beschriebenen Erscheinungen anlangt, so wird man bei den Bildern der einzelnen Gruppen an den Zeeman- oder Stark-Effekt erinnert. Möglicherweise liegen hier magnetische bzw. elektrische Linienaufspaltungen vor, die durch magnetische bzw. elektrische Felder *im Atom selbst* bedingt sind. Es wäre verständlich, wenn beispielsweise beim Übergang eines der 26 Elektronen auf der Oberfläche des Eisenatoms an einen anderen Ort des Atoms wegen der starken magnetischen bzw. elektrischen Felder im Raum des Atoms ein Zeeman- bzw. Stark-Effekt vor sich ginge; die

Feldstärken in der Nähe des Atoms sind sehr bedeutende, sie würden die Größe der Aufspaltungen in Glasers Photographie erklären. Die gegenseitige Kopplung der Liniengruppen verspricht noch genauere Aufschlüsse über die hier obwaltenden Umstände zu geben.

Nachtrag bei der Korrektur: In einer inzwischen von Hrn. Glaser veröffentlichten Arbeit (Ann. f. Gew. u. Bauwesen 88. S. 42. 1921 (1. März) sind hervorragend gute Spektrogramme des Wolframs und Molybdäns enthalten, die gleichfalls eine Menge symmetrischer, gekoppelter Liniengruppen aufweisen. Die beschriebene Erscheinung ist also nicht auf das Eisenspektrum beschränkt.

(Eingegangen 20. April 1921.)

7. *Die Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen und die Berechnungen von R. Gans; von W. Arkadiew.*

§ 1. Die Theorie von 1913.

Im Jahre 1913 habe ich eine Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen veröffentlicht.[1]) In dieser Theorie berücksichtige ich die Eigenperioden (T_0) des Weberschen Elementarmagneten und führe in den Berechnungen der sinusoidalen Vorgänge die *komplexe magnetische Permeabilität* μ' und gleichfalls zum erstenmal den Begriff der *magnetischen Leitfähigkeit* ein, die ich durch ϱ bezeichne. Demzufolge erhalte ich

$$\mu' = \mu - i2\varrho T, \tag{12}$$

analog dem Ausdruck für den dielektrischen Koeffizient, wo man für absorbierende Medien schreibt

$$\varepsilon' = \varepsilon - i2\sigma T, \tag{13}$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit und T die Periode der Wellen darstellen.

Für μ und ϱ finde ich die Formeln

$$\mu = 1 + (\mu_\infty - 1)\,\frac{1-\nu^3}{\Theta^2\nu^2 + (1-\nu^3)^2}, \tag{14}$$

$$\varrho = \frac{\mu_\infty - 1}{2T_0}\cdot\frac{\Theta\nu^3}{\Theta^2\nu^3 + (1-\nu^3)^2}, \tag{15}$$

wobei $\nu = \frac{T_0}{T}$ und Θ das Verhältnis der Reibung der Elementarmagnete zu der Hälfte der kritischen, d. h. derjenigen, bei welcher die freie $T_0 = \infty$ wird, darstellt. Durch μ_∞ ist die Anfangspermeabilität bei konstantem oder langsam wechselndem

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14, S. 928—934. 1913. Viel ausführlicher im Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil. 45. S. 312 bis 345. 1913.

Felde ($T = \infty$) bezeichnet. Um den Verlauf der Größen μ und ϱ in Abhängigkeit von der Periode T darzustellen, habe ich in meiner russischen Arbeit[1]) in einem Diagramm um je 4 Kurven für $\frac{\mu - 1}{\mu_\infty - 1}$ und für $\frac{2T_0}{\mu_\infty - 1}\varrho$ bei $\Theta = 0{,}5$, 1, 2 und 4 angegeben, Dieses Diagramm ist in Fig. 1 skizziert. Als Abszisse ist $\lg 1/\nu$ eingetragen.

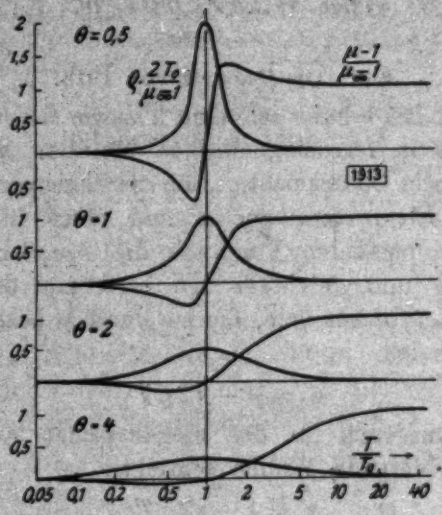


Fig. 1.

Die Untersuchung der Ausdrücke für μ und ϱ zeigt, daß μ in Gebieten, die hinreichend weit von $\nu = 1$ oder $T = T_0$ entfernt sind, diesseits und jenseits von diesem Punkt die konstanten Werte 1 und μ_∞ hat. In der Nachbarschaft von $\nu = 1$ geht μ durch ein Minimum (bei $\nu = \sqrt{1 + \Theta}$) und, bei kleinen Θ ($\Theta < 1$), auch durch ein Maximum (bei $\nu = \sqrt{1 - \Theta}$). Dabei ist[2])

$$\mu_{\min} = 1 - \frac{\mu_\infty - 1}{\Theta(2 + \Theta)} \quad \text{und} \quad \mu_{\max} = 1 + \frac{\mu_\infty - 1}{\Theta(2 - \Theta)}.$$

1) W. Arkadiew, Journal a. a. O.

2) Es ist zweckmäßig diese Formeln von neuem zu schreiben, da sie bei Gans (s. w.), sowie bei mir (a. a. O.) nicht richtig angegeben sind.

Das μ_{min} ist immer vorhanden; μ_{min} *kann gleich 0 sein* bei $\Theta = \sqrt{\mu_\infty} - 1$. Bei noch kleineren Werten von Θ *kann* μ *negativ sein.* Die magnetische Leitfähigkeit ϱ ist gleich Null in Gebieten, wo μ konstant ist. Bei $T = T_0$ ($\nu = 1$) erreicht sie ein Maximum und wird dabei gleich

$$\varrho_{max} = \frac{\mu_\infty - 1}{2 T_0 \Theta}. \tag{16}$$

Man kann ϱ durch ϱ_{max} in folgender Weise ausdrücken:

$$\varrho = \varrho_{max} \frac{\Theta^2 \nu^2}{\Theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2}. \tag{15'}$$

Unter meinen Voraussetzungen habe ich damals den *Maxwellschen Gleichungen eine ganz symmetrische Form gegeben:*

$$\text{(C)} \quad \begin{cases} \text{rot } H = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} E, \\ \text{rot } E = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{4\pi\varrho}{c} H. \end{cases}$$

Ferner habe ich einige Beispiele der Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Dispersion und Absorption elektromagnetischer Wellen in ferromagnetischen Metallen angeführt und u. a. gezeigt, daß anstatt des in der Metalloptik bekannten Ausdruckes (bei $\varrho = 0$)

$$n^2 = \varkappa^2 = \sigma T \mu \tag{21}$$

für ferromagnetisches Material bei $\mu > 0$ die Formeln auftreten:

$$\text{(20)} \quad \begin{cases} n^2 = \sigma T (\sqrt{\mu^2 + 4\varrho^2 T^2} - 2\varrho T), \\ \varkappa^2 = \sigma T (\sqrt{\mu^2 + 4\varrho^2 T^2} + 2\varrho T). \end{cases}$$

Die Klammerausdrücke ersetzen die Größe μ in (21) und stellen die einzelnen Fälle der Größe dar, die in verschiedenen Vorgängen verschieden sein kann und die ich *die scheinbare magnetische Permeabilität* genannt und durch „μ" bezeichnet habe.[1])

Man berechnet diese Größe in der Voraussetzung, „*daß die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen zeigt.*"[2])

---

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 931 u. 933. 1913.

2) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913, Fußnote; Ann. d. Phys. 58. S. 132. 1919.

Bei $\mu = 0$, wenn $s/2\sigma T$ gegen 1 klein ist, gilt, wie ich gezeigt habe,

$$n^2 = \frac{s^2 \varrho}{4\sigma} \quad \text{und} \quad \varkappa^2 = \sigma T^2 \cdot 4\varrho .$$

Nun wird

$$_n\mu_u{}^a = \frac{s^2 \varrho}{4\sigma^2 T} \quad \text{und} \quad {}_n\mu_u{}^a = 4\varrho T .$$

Da ich für Eisen $\Theta = 7$ bei $\mu_\infty = 86$ gefunden habe und jetzt Gans für Nickel $\Theta = 1{,}3$ bei $\mu_\infty = 12$ findet, so ist ersichtlich, daß μ einen Nullwert erhalten kann, da $\Theta < \sqrt{\mu_\infty} - 1$ ist. Auf Grund der oben angeführten Gleichung für n könnte man deshalb *die Dielektrizitätskonstante für Eisen und Nickel zu bestimmen trachten.*

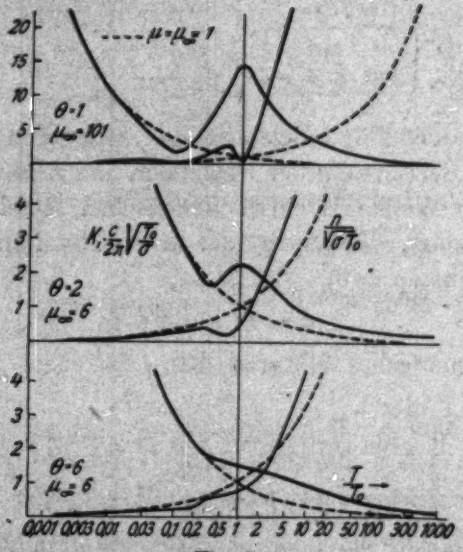


Fig. 2.

Falls man die Größe μ und ϱ, die durch die Kurven von Fig. 1 gegeben sind, kennt, so kann man n und $\varkappa$ für verschiedene $\nu = \frac{T_0}{T} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$ berechnen. In der Fig. 2 ist der Verlauf des Brechungskoeffizienten n und des Koeffizienten $\varkappa_1 = \frac{2\pi\varkappa}{\lambda}$ dargestellt; $\varkappa_1$ bestimmt die Abnahme der Wellenamplitude auf der Längeneinheit mittels der Gleichung

$$X = X_0 e^{-\varkappa_1 z} .$$

Diese Kurven sind für verschiedene Größen Θ und μ_∞ gegeben. Die punktierten Kurven geben den Verlauf von n und $\varkappa_1$ in der Voraussetzung, daß $\mu = \mu_\infty = \text{Konst.} = 1$ ist, an. Früher haben wir gesehen, daß μ nicht gleich Null sein kann, wenn $\Theta > \sqrt{\mu_\infty} - 1$ ist. In diesem Falle ist kein Wert von n durch ε bestimmt. In der Fig. 2 findet das bei $\Theta = 2$ und $\Theta = 6$ statt, wo eine so starke Vertiefung der n-Kurve, die bei $\Theta = 1$ und $\mu_\infty = 101$ auftritt, nicht mehr zu konstatieren ist.

Die *magnetische Leitfähigkeit bedingt die Wärmeentwicklung im Ferromagnetikum*, die leicht zu berechnen ist. Daraus habe ich die Erwärmung des geschlossenen magnetischen Kreises eines nicht existierenden, aber denkbaren Transformators für konstanten Strom berechnet.[1]) *Die magnetische Leitfähigkeit ist eine fiktive Größe, die durch die Phasendifferenz ϑ der Schwingungen der Elementarmagneten und derjenigen des Feldes bedingt ist.* Für diese Verzögerung berechne ich[2])

$$\operatorname{tg} \vartheta = \Theta \frac{\nu}{1 - \nu^2}.$$

Im Falle der Resonanz, wenn $\lambda = \lambda_0$ ist und $\nu = 1$, erreicht ϱ ein Maximum. Dabei ist $\mu - 1 = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. Der magnetische Strom

$$S_m = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\partial H}{\partial t} + \varrho H$$

ist bei $\nu = 1$ gleich

$$S_m = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H}{\partial t} + \varrho_{\max} H.$$

Das heißt, daß die Permeabilität, die durch den Stoff bedingt ist, verschwindet, wobei magnetische Leitfähigkeit nachbleibt. In diesem Falle fällt die größte Geschwindigkeit der Bewegung der magnetischen Massen nicht mit der größten Geschwindigkeit der Feldänderung, sondern mit dem größten Werte des Feldes selbst zusammen: $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. Jetzt stützt sich die mechanische Kraft, die die Elementarmagnete bewegt, unmittelbar

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 934. 1913.

2) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 45. S. 322 u. 338. 1913.

auf den zähen Widerstand des Mediums; die Energie, die zur Unterhaltung der Schwingungen der Teilchen nötig ist, ohne in die kinetische Form überzugehen, wird zur Überwindung der Reibung, d. h. *des magnetischen Widerstandes des Eisens* $(1/\varrho)$, ausgenutzt.[1])

Wenn ν größer als 1 ist $(T < T_0)$, so ist $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$; dann werden die Verschiebungen der Elementarmagneten gegen das Feld gerichtet und darum kann μ Null und sogar negativ sein (vgl. oben). Die magnetische Induktion B ist dann auch negativ. Diese Folgerungen, die auch schon im Jahre 1913 ausgesprochen sind[1]), finden ihre experimentelle Bestätigung in dem Werte der scheinbaren Permeabilität eines Nickeldrahtes, die ich damals bei $\lambda = 1{,}3$ cm gleich 0,85 gefunden habe; das lehrt, daß *die ferromagnetischen Metalle bei sehr schnellen elektrischen Schwingungen die diamagnetischen Eigenschaften von der bisher noch nicht erreichten Stärke aufweisen.*

Bei der Betrachtung des Mechanismus der Magnetisierung finde ich, daß *die Elementarmagneten zwei Eigenperioden besitzen müssen;* bei der Magnetisierung des Stoffes drehen sie sich in einer gemeinsamen Bewegung, deren Phasenverzögerung und Amplitude durch die Eigenperiode T_0 und die Eigenwellenlänge λ_0 bedingt wird. Bei der Drehung eines einzelnen Elementarmagneten oder gemeinsamer ungeordneter Bewegung von vielen Elementarmagneten muß eine viel kürzere Eigenperiode auftreten mit der Eigenwellenlänge λ_1. Im ersten Falle berechne ich nach der Weberschen Theorie die Direktionskraft D der gemeinsamen (oder geordneten) Bewegung der Elementarmagnete mittels der Formel

$$D = \frac{8\pi}{3} \frac{J_\infty}{\mu_\infty - 1}, \tag{2}$$

wobei J_∞ die Sättigungsmagnetisierung des Stoffes bezeichnet. Bei der ungeordneten Bewegung wirkt das Weißsche molekulare Feld NJ_∞, dessen Wert einige Millionen Gauss beträgt. Meine Theorie wendet bei den Elementarmagneten die Gesetze

1) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 45. S. 322 u. 338. 1913.

der Statik und Dynamik der magnetischen Nadel an und gibt für die Eigenperiode des Elementarmagneten den Ausdruck

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{K}{m\,D}}, \tag{6}$$

wo K das Trägheitsmoment und m das magnetische Moment darstellen. K nehme ich gleich $0{,}4\,Mr^2$ an, wobei M die Masse und r den Halbmesser des Elementarmagneten bezeichnet. Ersetzen wir das Verhältnis M/m durch δ/J_∞, wobei δ die Dichte des Stoffes ist, so erhalten wir

$$T_0 = 2\pi r\sqrt{\frac{0{,}4\,\delta}{D\,J_\infty}} = \frac{r}{J_\infty}\sqrt{\frac{3\cdot 0{,}4}{2}\pi\delta\,(\mu_\infty - 1)}. \tag{24}$$

Auf Grund dieser Theorie habe ich die Resultate meiner Messungen der Absorption der elektrischen Wellen an Drähten bearbeitet und habe so für verschiedene Eisen- und Nickeldrähte die Werte von λ_0, λ_1, Θ, ϱ_{max}, r und η, d. h. des Koeffizienten der inneren Reibung des Mediums berechnet. Diese Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	T_0 sec	λ_0 cm	λ_1 cm	Θ	ϱ_{max} sec^{-1}	r cm	η cm^{-1} g sec^{-1}
Fe	$1{,}97\cdot 10^{-10}$	5,9	0,03	7	$3\cdot 10^{10}$	$9{,}4\cdot 10^{-9}$	$1{,}5\cdot 10^{-5}$
Ni	$2{,}43\cdot 10^{-10}$	7,3	0,05	5	$0{,}5\cdot 10^{10}$	$8{,}3\cdot 10^{-9}$	$1{,}2\cdot 10^{-5}$

§ 2. Die Berechnungen von R. Gans.

Jetzt, nach Verlauf von acht Jahren, erfahre ich, daß die angeführte Theorie mit allen ihren Einzelheiten auch von anderen Physikern angenommen worden ist und daß sie bei Richard Gans Anwendung bei seinen Berechnungen der Permeabilität eines Nickeldrahtes bei schnellen elektrischen Schwingungen gefunden hat. In der Tat, meine deutsche, sowie meine ausführlichere russische Publikation, die ich allen Physikern, welche sich mit dem Magnetismus beschäftigen, gesandt habe, enthalten die Begriffe, Termina, Gleichungen und Diagramme, die Gans in seiner Arbeit von 1921 wiederholt. Da aber die Art der Darstellung der Arbeit von Gans und Loyarte[1]) *leicht zu Mißverständnissen führen könnte*, erachte ich mich für berechtigt, einige Erklärungen anzubringen.

1) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 209. 1921.

Obgleich die Berechnungen von Gans etwas von den meinen abweichen, so stimmen doch seine Endformeln mit den meinigen vollständig überein.

Er findet z. B., daß zwei Eigenperioden der Schwingungen der Elementarmagneten (der Magnetonen nach Gans) existieren müssen, deren Schwingungszahl er durch n_0' und n_0 bezeichnet, er führt, wie ich, den Faktor ϱ ein, den, schreibt Gans, *„wir die magnetische Leitfähigkeit nennen wollen"*. Für magnetische Permeabilität und Leitfähigkeit findet er die Ausdrücke [Formel (19) bei Gans], die mit den oben angeführten (14) und (15) genau zusammenfallen. Nur ist bei Gans die Formel nicht für μ, sondern für $\varkappa = \frac{\mu - 1}{4\pi}$ geschrieben, Θ ist mit ε und ν mit $\frac{n}{n_0'}$ oder x bezeichnet. Den Verlauf der Größen μ und ϱ veranschaulicht Gans, wie in der russischen Arbeit, mittels der Funktionen

$$y = \frac{\varkappa}{\varkappa_0} = \frac{\mu - 1}{\mu_\infty - 1} \quad \text{und} \quad z = \frac{\varrho}{2\pi \varkappa_0 n_0'} = \frac{2 T_0}{\mu_\infty - 1} \varrho,$$

in drei Kurven (Fig. 2, 3 und 4), für $\varepsilon = 0{,}5$, 1 und 2, die die sechs Kurven der Fig. 2 der russischen Arbeit, für $\Theta = 0{,}5$, 1 und 2 reproduzieren. Fig. 1 stellt das entsprechende Diagramm der russischen Arbeit dar. Zur Berechnung der elektromagnetischen Vorgänge gibt Gans die Maxwellschen Gleichungen in der oben angeführten symmetrischen Form (*C*) und führt den Begriff der scheinbaren magnetischen Permeabilität ein, deren Ausdrücke mit den Formeln (20) zusammenfallen.[1]) Zur Berechnung des Durchmessers des Elementarmagneten schreibt er die Gleichung (112)

$$(2r)^2 = \frac{5}{2\pi^2} \frac{A J_\infty}{n_0^2 \delta},$$

1) In einer anderen Arbeit (Ann. d. Phys. **64**. S. 250. 1921) trachtet Gans zu erklären, daß die Werte von μ in meinen experimentellen Arbeiten dasjenige darstellen, „was wir scheinbare Permeabilität μ^* genannt haben". Das rührt aber von einem Mißverständnis her, da dasselbe ganz deutlich schon in meinen Arbeiten ausgedrückt ist, wo auch der Begriff der „scheinbaren Permeabilität" „μ" zur Beschreibung der magnetischen Vorgänge bei schnellen elektrischen Schwingungen bereits eingeführt ist.

wobei A die Direktionskraft bei ungeordneten („wahren“ nach Gans) Schwingungen und n_0 die Schwingungszahl der ungeordneten Bewegung darstellen. Die Größe A berechnet Gans nach seiner Formel (109)

$$A = \tfrac{2}{3} g J_\infty$$

und die Größe n_0 nach der Gleichung (105) mittels des Ausdruckes

$$n_0^2 = n_0'^2 g \varkappa_0;$$

darum würde es einfacher sein, anstatt der Formel (112) den Durchmesser $2r$ direkt mittels der folgenden Formel zu bestimmen:

$$(2r)^2 = \frac{5}{2\pi^2} \frac{\frac{2}{3} J_\infty^2}{n_0'^2 \varkappa_0 \delta}.$$

Da $\varkappa_0 = \frac{\mu_\infty - 1}{4\pi}$ und $n_0' = \frac{1}{T_0}$ ist, so kann man sich überzeugen, daß diese Formel und folglich *die Gleichung (112)*, nach der Gans den Durchmesser der Elementarmagnete berechnet, *mit meiner Gleichung (24) identisch ist.*

In folgender Tabelle stelle ich die Werte für Nickeldrähte vom Durchmesser d, die von mir und Gans berechnet sind, zusammen:

Verfasser	d mm	λ_0 cm	λ_1 cm	Θ	ϱ_{max} sec^{-1}	r cm
W. Arkadiew 1913	0,053	7,3	0,054	5	$5 \cdot 10^9$	$8{,}3 \cdot 10^{-9}$
R. Gans 1921 . . .	0,55—0,535	24,3	0,227	1,3	$5{,}224 \cdot 10^9$	$31{,}12 \cdot 10^{-9}$

λ_0 und Θ sind bei Gans sowie bei mir nach der Gestalt der Kurven bestimmt, ϱ_{max} und r sind nach den oben angeführten Formeln (16) und (24) berechnet. Die Werte von λ_1 sind nach den Werten der Direktionskraft D und des Weißschen molekularen Feldes NJ_∞ bestimmt.

Gans stellt in seiner zweiten Arbeit[1]) die von ihm an einem Drahte erhaltenen Werte von „μ“ mit den meinigen zusammen. Das ist aber nicht zulässig: bei der Untersuchung von 20 verschiedenen Drahtsorten bei 6 verschiedenen Wellenlängen habe ich gefunden, daß die Werte von λ_0 sowie von „μ“

1) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**. S. 250. Fig. 1. 1921.

vom Material und Drahtdurchmesser abhängen.[1]) Es ist wahrscheinlich, daß die *Dispersion* der Wellen in ferromagnetischen Metallen nicht nur von den charakteristischen *Zeitwerten* (Eigenperioden), den Bauelementen des Körpers abhängt, sondern *auch von deren Längenwerten;* von dem Standpunkt der Weißschen Kristalltheorie des Ferromagnetismus[2]) kann man erwarten, daß die kristallinische Struktur des Drahtes, nämlich die *Kristalldimensionen*, für den Verlauf der Absorption in Eisen und Nickel maßgebend ist, da die Eisen- und Nickelkristalle in den Drähten von derselben Größenordnung sind, wie die Länge der in dem Drahtmaterial sich fortpflanzenden Welle (einige Mikronen). Daraus muß nun gefolgert werden, daß man *nur mit größter Vorsicht Schlüsse betreffend die Elementarmagnete ziehen kann.* Das findet eine Bestätigung in den oben angeführten Werten, die Gans aus den Messungen von Loyarte berechnet. Qualitativ fallen die experimentellen Ergebnisse von Gans und Loyarte mit den meinigen zusammen, quantitativ aber erscheinen sie ganz verschieden. Dieser Unterschied hängt, wie gesagt, von der Verschiedenheit des Drahtmaterials ab, deren Einfluß auf die Berechnung des Halbmessers der Elementarmagneten man nach der Theorie von 1913 noch nicht berücksichtigen kann.

§ 3. Die Erwiderungen von R. Gans.

Auf der S. 210[3]) bedauert Gans, daß ich in meiner ersten Mitteilung[4]) keine Einzelheiten über die Ausführung der Messungen und der Berechnung der Permeabilität der Eisen- und Nickeldrähte angebe. Ich muß auf die folgende Stelle meiner Arbeit[5]) hinweisen, wo sich die Antwort auf diese Bedenken befindet:

„In einer späteren theoretischen und experimentellen Untersuchung[6]) habe ich die einfachen mathematischen Formeln für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten von ungedämpften

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 135. 1919.
2) P. Weiß, Journ. d. Phys. 6. S. 661. 1907.
3) R. Gans, a. a. O.
4) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.
„6) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 44. S. 165. 1912." Später in Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919 veröffentlicht.

elektrischen Wellen an zwei parallelen Drähten erhalten und habe gefunden, daß die gemessenen Werte für unmagnetische Drähte in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Zahlen stehen. Das ermöglicht die Berechnung der scheinbaren[1]) Permeabilität von magnetisierbaren Drähten von der Größe des in ihnen gemessenen Absorptionskoeffizienten. Die so gefundenen Werte von „μ“ für verschiedene Drahtsorten zeigen auch in diesem Falle ein schnelles Sinken der Magnetisierbarkeit im Gebiet der Wellenlängen von einigen Zentimetern. Die folgende Tabelle zeigt die Werte der Permeabilität (in sehr schwachen Feldern) des weichen schwedischen Eisendrahtes (von 0,20 mm Durchmesser) und des Nickeldrahtes (0,05 mm) bei Wellenlängen von 72,7 bis 1,31 cm.

Wellenlänge cm	72,7	23,8	10,63	4,82	2,31	1,31
Eisen	80	58	51	33,5	14,7	4,5
Nickel . . .	20	11,0	7,0	3,0	1,2	0,85

(Die letzte Zahl für Nickel bezieht sich für Nickeldraht von 0,20 mm Durchmesser.)

Der Vergleich angegebener Werte mit den Angaben der russischen Arbeit[2]), die infolge äußerer Umstände sowie Kriegsverhältnissen erst im Februar 1919 in deutscher Sprache erschien[2]), zeigt ganz deutlich, daß die hier angeführten und mehrere andere Zahlwerte, gefunden für verschiedene Drahtsorten mittels der Messung der Absorption der Wellen in parallelen Drähten und berechnet mittels der von mir angegebenen Formeln[3]), eben die Permeabilität „μ“, die ich schon längst als „scheinbare“ bezeichne, darstellen.

Auf der S. 210 sagt Gans, daß ich das Dämpfungsverhältnis den angewendeten Wellen nicht anzeige und daß ich ferner die Phasendifferenz nicht berücksichtige, die, „wie wir weiterhin zeigen werden“, sagt Gans, zwischen der Feld-

1) „Die Formeln setzen voraus, daß die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen zeigt und daß die Permeabilität unabhängig von der Feldstärke ist.“

2) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 44. S. 165. 1912; Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1921.

3) W. Arkadiew, a. a. O. S. 192; Ann. d. Phys. 58. S. 132. 1921.

stärke H und der Induktion B bei den kurzen Wellen auftreten muß.

Das Dämpfungsverhältnis der von mir angewendeten Wellen hat aber nur kleine und meistens auch gar keine Bedeutung, da die Dämpfung der geordneten (nach Gans „scheinbaren") Schwingungen der Elementarmagnete, die hier allein beachtet werden muß, so groß ist, daß meistens überhaupt keine freie Schwingungen auftreten können. Was aber die ungeordneten (nach Gans „wahren") Schwingungen anbelagt, so ist es irrtümlich zu glauben, daß sie bei der Magnetisierung des Stoffes in Betracht gezogen werden müssen. Ihre Dämpfung kennen wir nicht und können sie nicht so einfach berechnen, wie das Gans vermutet. Den Sinn der Gansschen Berechnung dieses Wertes kann man leicht in folgender Weise darstellen: nach der Formel (7) meiner Arbeit[1]) ist der Koeffizient der Reibungskraft p gleich:

(7) $$p = \Theta \sqrt{K m D}.$$

Für ungeordnete Bewegung erhalten wir

$$p_1 = \Theta_1 \sqrt{K m D_1}.$$

Falls $p = p_1$ ist,

$$\Theta_1 = \Theta \sqrt{\frac{D}{D_1}} = \Theta \frac{\lambda_1}{\lambda_0}.$$

Für das logarithmische Dekrement Δ_1 kann man nach meiner Formel (9)

(9) $$\Delta_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4}{\Theta_1^2} - 1}}$$

berechnen $\Delta_1 = 0{,}0381$, den Wert also, welchen Gans gerade angibt. *Man kann aber mit diesem nicht einverstanden sein,* da die Umstände der geordneten und ungeordneten Bewegung sehr verschieden sind und folglich p_1 nicht gleich p sein kann.

Vielleicht versteht Gans unter der Berücksichtigung der Dämpfung die Einführung in die Berechnung der Änderung des Drahtwiderstandes (infolge der Dämpfung) im Sinne seiner Formeln (87) bis (91). Das stellt aber die Entwicklung des

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 929. 1913.

auch schon früher ausgesprochenen Gedankens[1]) dar und die diesbezüglichen Berechnungen von Gans sind nur für exponentiell abnehmenden Strom richtig; in Wirklichkeit aber haben wir es hier zuerst mit zunehmender und erst später mit abnehmender Amplitude zu tun.

Die Phasendifferenz habe ich natürlich im Auge behalten, was aus der Fußnote S. 561 hervorgeht und besonders deutlich aus der Fig. 2 meiner russischen Arbeit (Fig. 1 der vorliegenden Arbeit), die in den Figg. 2, 3 und 4 der Arbeit von Gans reproduziert ist: die anomale Dispersion, mit der diese Kurven analog sind, ist immer mit der Phasenverzögerung eng verbunden. Die anderen Erwägungen über die Verzögerung ϑ sind in meiner russischen Arbeit widerlegt und jetzt in vorliegender Arbeit angeführt (§ 1).

Auf der S. 211 sagt Gans, daß in meinem Diagramm[2]), wo ich die Werte der Permeabilität von verschiedenen Autoren zusammenstelle, die Angaben den verschiedenen Feldstärken entsprechen und deshalb nicht vergleichbar sind. „Schließlich vergleicht er in seiner Figur für sehr schwache Felder gültigen μ-Werte bei schnellen Schwingungen mit Permeabilitäten bei geringer Periodenzahl, die zu endlichen Feldstärken gehören; bei Nickel nimmt er im stationären Fall z. B. $\mu = 150$, während der zum Vergleich heranzuziehende Wert etwa 12 wäre)."

Auf der S. 933 meiner Arbeit ist vollständig klar gesagt: „Dieses Diagramm hatte zum Ziele, den größten von den bekannten Werten der Permeabilität darzustellen und zu zeigen, daß sogar diese größten Werte bei gewissen kleinen Perioden schnell zu geringen Werten abfallen; bei langsameren Perioden beziehen sich diese Werte auf bestimmte Feldstärken, wo die Permeabilität den Maximalwert hat. Deshalb erlaubt in diesem Gebiet die veröffentlichte Kurve keinen Vergleich mit dieser Theorie, welche nur für die kleinsten Werte der Magnetisierung richtig ist."

Schon längst haben verschiedene Verfasser bei nicht sehr schnellen Schwingungen (10^{-6} bis 10^{-4} sec) für Eisen μ gleich

1) Ann. d. Phys. 58. S. 129. 1919.

2) Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913; jetzt auch Ann. d. Phys. 64. S. 210. 1921.

7,6 (Cardani[1])) und 3,5 (Marchant[2])) und für Nickel gleich 1,7 (Marchant[2])) gefunden; für ungefähr dieselben Perioden jedoch haben sie bei kleineren Feldstärken 125 und 43 gefunden. Die kleinen Werte dieser Verfasser sind nicht für die Abnahme der Permeabilität bei kurzen Wellen charakteristisch. Deshalb müssen wir, um die von mir gefundene spezifische Abnahme der Permeabilität zu demonstrieren, die *größten der bekannten Werte für jede Periode auf das Diagramm bringen.* Darum ist hier nicht 12, wie Gans meint, sondern 120 eingetragen, die mittlere aus der größten bei konstantem Feld gemessenen Permeabilitäten.

Auf der S. 245 bis 246 schreibt Gans: „Tabelle sowie die Fig. 22 stellen die magnetische Leitfähigkeit als Funktion der Wellenlänge dar. Diese Größe ist, soviel wir wissen, noch nicht bestimmt worden."

Diese Größe ist in der Arbeit von 1913 für die Eigenfrequenz des Elementarmagneten berechnet, wo sie ein Maximum aufweist. Mittels der Formeln (16) und (15), besonders (15'), vgl. oben, kann man ϱ leicht auch für jede andere Periode berechnen.

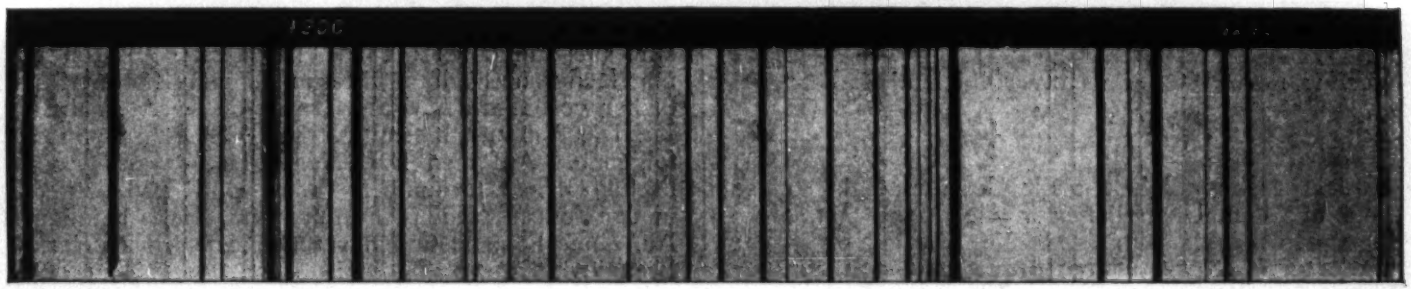
Moskau, Physikalisches Institut der Universität,
20. April 1921.

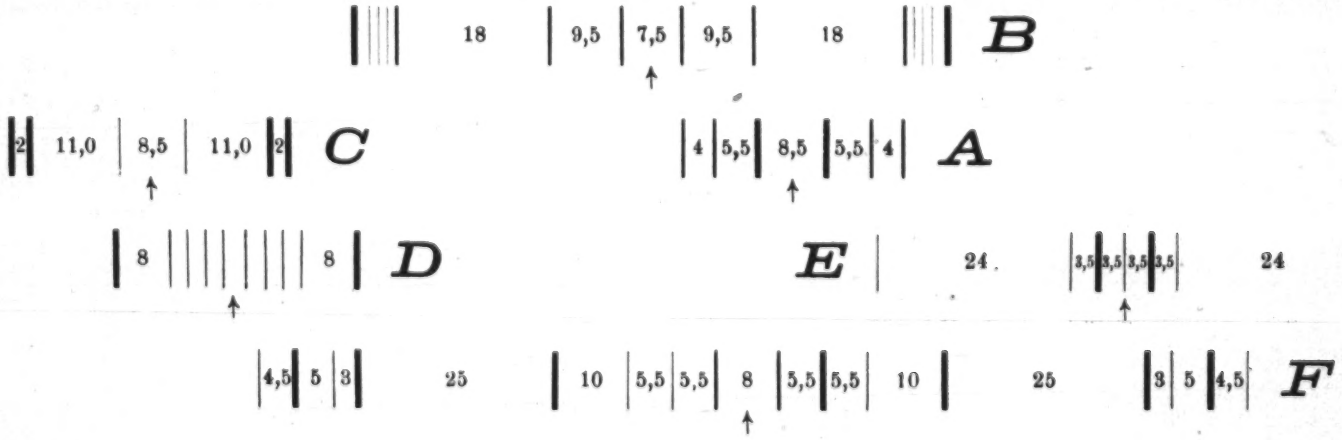
---

1) P. Cardani, N. Cim. (4) 7. S. 229. 1898.
2) E. W. Marchant, Proc. Roy. Soc. of Lond. 88. A. S. 254. 1913.

(Eingegangen 19. Mai 1921.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.





Eisenbogen im Violett.

1921. № 16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 65.

1. *Zur lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung;*

von Erich Marx.

§ 1. Die lichtelektrische Hypothese.

In einer Abhandlung betitelt „Die Quadratwurzelgesetze der Alkaliflammen und die Theorie der Flammenleitung“[1]) habe ich versucht, die Ionisation der Flamme in ihrem Hauptteil auf das Freiwerden von Elektronen an den Metallatomen der Alkaliflammen zurückzuführen, indem ich statt Lenards[2]) Nähewirkungshypothese für die Alkaliflammen die lichtelektriche Hypothese den Berechnungen zugrunde legte.

Nachdem seit Elster und Geitel allgemein bekannt ist, daß metallisches Alkali nicht nur im ultravioletten sondern auch im roten Spektrum bis zum ultraroten mit größter Leichtigkeit Elektronen abgibt, muß natürlich angenommen werden, daß im intensiven Strahlungsfeld einer Bunsenflamme, ob sie nun leuchtend ist oder nicht, eine derartige Elektronenabgabe an *jedem* freien Alkaliatom stattfindet. Der positive Ladungszustand des Alkaliatoms in der Flamme stellt sich deshalb gewissermaßen als „Normalzustand“ dar und der nicht geladene Zustand, der für das freie Alkaliatom in relativ verschwindend kleiner Zeit existenzfähig ist, ist „Ausnahmezustand“. — Bei der Intensität der Strahlungsenergie im Innern der Flamme ist zu erwarten, daß die freien Alkaliatome Elektronen in so großer Zahl abgeben werden, daß eine Art „Sättigungsabgabe“ in leicht zu verstehendem Sinne stattfindet. Dann wird eine weiter von außen hinzukommende Strahlung im Verhältnis zu der bereits abgegebenen Elektronenzahl das Freiwerden so

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 50. S. 520. 1916. [Handb. d. Radiol. IV. S. 672. 1917. Grätz' Handb. III. (Becker) S. 508.]

2) P. Lenard, Heidelb. Aka.d A 34. 1911. A. 17. 1914. [Handb. d. Radiol. IV. S. 661. Grätz' Handb. III. (Becker) S. 496.]

geringer Elektronenmengen bewirken, daß eine merkliche Zunahme des Stromes in der Flamme außerhalb der Beobachtbarkeit liegt. Hiernach ist folgendes klar: *Aus dem Ausbleiben eines beobachtbaren, durch äußere Belichtung bewirkten lichtelektrischen Effektes in der Alkaliflamme darf man nicht auf das Nichtvorhandensein desselben schließen, vielmehr würde aus dem Ausbleiben zu folgern sein, daß die lichtelektrische Wirkung bereits ohne äußere Belichtung so intensiv ist, daß sie praktisch nicht weiter verstärkt werden kann.*

Es ist vielleicht darauf hinzuweisen, daß eine derartige „Sättigungs-Lichtelektrizitätsabgabe", wie sie hier hypothetisch eingeführt ist, deshalb bei lichtelektrischen Versuchen noch nicht beobachtet werden konnte, weil es sich bei diesen nicht um einzelne, freie, von allen Seiten bestrahlte Metallatome handelt, sondern um Atome im festen Verbande. Nach dieser Vorstellung muß die lichtelektrische Ionisation der Zahl der aktiven Metallatome direkt proportional anzunehmen sein. Würde das Eigenlicht des Metalldampfes für die Elektronenabgabe maßgebend sein, so müßte nicht direkte Proportionalität, sondern quadratische mit der Zahl der aktiven Metallatome stattfinden. Dem aber widersprechen bekannte Versuche von Smithells, nach denen durch Entfärben der Natriumflamme keine wesentlichen Leitfähigkeitsveränderungen hervorgerufen werden.

Diese beinahe von selbst nach der grundlegenden Entdeckung Lenards, daß die positiven Träger freie Metallatome sind, sich ergebende Vorstellung faßte ich seinerzeit dahin zusammen, daß ich das Auftreten einer lichtelektrischen Ionisation als so selbstverständlich kennzeichnete, daß weit eher die Forderung aufzustellen sei, daß der Nachweis ihrer Nichtexistenz als der ihrer Existenz zu erbringen ist. Trotzdem hat gerade das Ausbleiben eines direkt von außen herstellbaren lichtelektrischen Effektes Bedenken[1]) hervorgerufen, ob freies Alkalimetall überhaupt lichtelektrische Wirkung in der Flamme zeigt.

Wäre bereits hier bei der grundlegenden Hypothese eine etwas breitere Begründung in meiner ersten Veröffentlichung

1) P. Lenard, Elektrotechn. Zeitschr. 1916. H. 41. 2. Fußnote.

am Platze gewesen, so erscheint dies vielleicht noch mehr für den Ansatz selbst der Fall, da ohne eingehendere Begründung, so wie er in der ersten Publikation abgedruckt wurde, die hier bewußt der Ableitung zugrunde gelegten Annahmen leicht als nicht beachtete erscheinen können. Dies will ich im folgenden nachholen, ohne hierbei neues experimentelles Material zurzeit beibringen zu können. Ich habe diese Veröffentlichung so lange verschoben, weil die Prüfung der experimentellen Kriterien, die zum Teil von mir[1]) und zum Teil inzwischen auch von Herrn Becker[2]) für die Entscheidung zwischen Nähewirkungstheorie und lichtelektrischer Theorie aufgestellt sind, im hiesigen Institute von anderer Seite während des Krieges begonnen waren, leider aber nicht zu Ende geführt wurden.

§ 2. Der Ansatz.

Während ich in meiner Darstellung früher nicht die Bilanz für das Gleichgewicht in einem endlichen Volumen der vom Strom durchflossenen Flamme, sondern die Differentialgleichung für das Volumenelement der Betrachtung vorausgeschickt habe, möge hier der umgekehrte Weg eingeschlagen werden und von dieser Bilanz aus der Übergang zur Differentialgleichung gemacht werden, indem gezeigt wird, daß die Verteilung für ein endliches Volumen auch für ein beliebig kleines Volumenelement gültig bleibt. Zunächst möge aber die wichtige Bemerkung vorausgestellt werden: Die hier aufgestellten Gleichungen suchen *nicht* die Feldverteilung theoretisch zu ermitteln, wie dies zuerst J. J. Thomson, dann Mie, dann Seeliger und schließlich Jaffé für den allgemeinen Fall eines durch Bestrahlung leitend gemachten Gases mit immer größerer Annäherung an die Wirklichkeit ausgeführt haben. Wer die hier zusammenwirkenden zahlreichen komplizierten Effekte qualitativ kennt, weiß, daß an eine nur annähernd quantitative, die experimentellen Erscheinungen beherrschende mathematische Ableitung des Feldverlaufs überhaupt nicht zu denken ist. Vom experimentellen Standpunkt *muß* meines Erachtens hier rein phänomenologisch verfahren werden und aus der Umkehrung des Problems, nämlich der Zugrundelegung des be-

1) E. Marx, Handb. d. Radiologie IV. S. 733.
2) A. Becker, Grätz' Handb. III. S. 513.

obachteten Feldverlaufs an der Kathode X_k und im Mittelgebiet X_m und der beobachteten Länge d_m des linearen Gebietes versucht werden, quantitative Schlüsse auf den Mechanismus, die Entstehung, das Verhalten und die Natur von Elektrizitätsträgern und ihre Erzeugung zu ziehen. Um ein Beispiel anzuführen: Die Länge des linearen Gefälles d_m ist rein empirisch feststellbar; sie ist eine für Salzflammen ganz unbekannte Funktion von Elektrodenspannung, Elektrodenabstand, Entfernung des Flammenrandes, um nur willkürlich veränderliche Parameter zu nennen. Bei hohen Spannungen und geringem Elektrodenabstand gibt es keinen linearen Teil, bei zunehmendem Abstand der Elektroden wächst d_m sehr schnell. Da aber gleichzeitig der Einfluß der Ränder der Flamme, welche positiv gegen das Flammeninnere geladen sind, zunimmt, kann man nicht sagen, daß mit zunehmendem Abstand das „ceteris paribus" gewahrt ist. Wir werden später darauf zurückkommen, daß es deshalb auch nicht möglich ist, mit Sicherheit zu entscheiden, in welcher Abhängigkeit von d_m man den Ansatz für diejenigen Glieder machen muß, von denen man genau weiß, daß sie wesentlichen Einfluß auf das lineare Gefälle haben. Die Entscheidung über die Richtigkeit der gewählten Abhängigkeit kann hier erst das Experiment durch Prüfung mehrerer unabhängiger quantitativ angebbarer Folgerungen erbringen, die aus dem gewählten Ansatz sich ableiten lassen.

a) Bezeichne

v die Flammengeschwindigkeit,

q den Emissionskoeffizient für Elektronen im elektromagnetischen Strahlungsfeld der Flamme, welcher anzeigt, wieviel Elektronen ein aktives Atom im Strahlungsfeld verliert,

φn die Konzentration an freien aktiven Metallatomen infolge der Gaszufuhr,

h die Höhe der vertikalen Elektroden,

$q' n'$ die pro cm^3 an der Kathode bestehende Flächendichte an einem Metall mit dem Emissionskoeffizienten q' für Elektronen,

K_1, K_2 die Beweglichkeit der positiven bzw. negativen Elektrizitätsträger.

Dann erhält das Volumen aus zwei verschiedenen Quellen Ionen zugeführt. Und zwar sollen nach dem Ansatz, der unter b) näher begründet wird, durch die Zuführung der infolge des lichtelektrischen Effektes ionisierten Flammengase die Zahl der in der Sekunde im cm^3 vorhandenen Elektrizitätsträger eines Vorzeichens gegeben sein durch

$$\frac{v}{h} q n \varphi .$$

Zweitens soll die Flächenbelegung Quelle einer Elektronenstrahlung werden, die ihrerseits eine Elektronenkonzentration freier Elektronen in den Volumen $h d_m$ hervorruft, die unabhängig ist von den durch lichtelektrische Erzeugung entstandenen. Durch diese zweite Volumenionisation sollen pro cm^3 in der Sekunde Elektrizitätsträger auftreten im Betrag

$$\frac{q' n' K_2 X_m}{d^2_m},$$

wobei d_m die lediglich empirisch feststellbare Länge des linearen Potentialgefälles ist.

Ist βn die Anzahl gleichzeitig wanderungsfähiger Elektronen, so gehen $\alpha \beta^2 n^2$ Elektronen in der Zeiteinheit verloren und im Gleichgewichtszustand ist

$$v q n \varphi d_m + q' n' K_2 \frac{X_m}{d_m} h = \alpha \beta^2 n^2 h d_m . \tag{7}$$

Dies ist der Bilanzansatz, der in Gleichung (7) meiner Abhandlung aufgestellt wurde, ohne daß ich spezieller auf tiefere Überlegungen, die ihm zugrunde liegen, und ihren Zusammenhang mit der lichtelektrischen Hypothese eingegangen bin. Dies soll im folgenden nachgeholt werden.

b) Das erste Glied ist so aufgestellt, als wenn die Elektronen, soweit sie nicht von der Kathode kommen, lediglich durch die Flammenströmung zugeführt und nicht im Volumen selbst lichtelektrisch erzeugt wären. Folgende Überlegung führt aber leicht dazu einzusehen, daß die beschränkende Annahme, die in diesem Ansatz zu liegen scheint, in Wirklichkeit nur eine Vereinfachung der Bilanzaufstellung des Gleichgewichtes ist, nicht aber eine physikalische, die Trägererzeugung im Volumen ausschließende Einschränkung bedeutet.

Da nach der lichtelektrischen Hypothese die Ionisation im Flammenvolumen vor allem bestimmt ist, durch die Anzahl der aktiven Metallatome, die im Volumen vorhanden sind, die Volumenionisation aber gleichartig auch außerhalb des Feldes statthat, indem alle freien Metallatome momentan Elektronen abgeben, also geladen sind, so ist es für die Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung gestattet, so zu verfahren, als wenn die Elektrizitätsträger, welche sich zwischen den Elektronen in einem bestimmten herausgeschnittenen und in Bewegung befindlichen Flammenvolumen befinden, von außen in dieses Volumen eintreten, vorausgesetzt, daß man die durch das Feld bedingte Abänderung der Zahl der Elektrizitätsträger im Ansatz mit berücksichtigt. Die durch das Feld bedingte Änderung ist in bezug auf die Flammengeschwindigkeit die folgende: Wäre kein Feld vorhanden, so wäre der Ionisationsgrad zwischen den vertikalen Elektroden unabhängig von der vertikalen Geschwindigkeit der Flammengase. Wenn aber ein Feld von beträchtlicher Stärke vorhanden ist, so werden die geladenen Metallatome, welche dem Volumen zugeführt werden, zum Teil oder vollständig von dem Felde ergriffen. Also wird die Zahl der Träger, die zwischen den Elektroden sich befinden, abhängig von der Zahl der dem Volumen zugeführten Metallatome, also von der Flammengeschwindigkeit. Eine leichte Überlegung zeigt, daß, wenn die Elektrodenhöhe $h \geqq \frac{\nu l}{K_1 X_0}$ ist, wo l der Abstand der Elektroden ist, *alle* zugeführten Elektrizitätsträger in den Strom eingehen. Wird diese Höhe überschritten, so wird von da an die Ionendichte im Kubikzentimeter mit zunehmender Höhe abnehmen. Bei meinen Versuchen über den Halleffekt und bei denen Moreaus über die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger waren die Bedingungen derart, daß es berechtigt erscheint, mit hinreichender Näherung die Ionendichte in der Volumeneinheit der Elektrodenhöhe umgekehrt proportional zu setzen, denn die Höhe selbst überschritt um ein Vielfaches die oben angegebene Bedingung. In diesem Ansatz kommt die lichtelektrische Hypothese insofern zur Geltung, als die momentane Herstellung des geladenen Zustandes des Metallatoms an *jeder* Stelle der Flamme zur Folge hat, daß die Bildungszeit ver-

schwindend klein ist gegen die Zeiten, während denen die Metallatome zwischen den Elektroden sind. Für den stationären Zustand kann man deshalb ebensogut die im Volumen vorhandenen Ionen als durch die Flammengase zugeführt betrachten, als wie erst im Raume zwischen den Elektroden erzeugt, muß dann aber entsprechend der Relation $h = f(v\, l\, K_2\, X_m)$ die Ionendichte in der Volumeneinheit in Beziehung zu Elektrodenhöhe und Zuführungsgeschwindigkeit bringen. Deshalb ist in unserem Falle kleiner Elektrodenabstände nicht $q n \varphi$, sondern $\frac{v q n \varphi}{h}$ die Zahl der durch direkten lichtelektrischen Effekt vorhandenen Elektronen.

c) Ich komme nun zu dem zweiten Glied. Dieses zweite Glied stellt eine Raumdichte der negativen Elektrizitätsträger dar, welche verursacht ist durch die Wirkung einer als Flächendichte eingeführten Oberflächenionisation. Während das erste Glied gewissermaßen die allgemeine lichtelektrische Volumenionisation der Flammengase ohne Elektroden, in der Flamme selbst, darstellt, stellt dieses zweite Glied eine aus ganz anderen Vorgängen stammende Konzentration von Elektronen in dem betrachteten Volumen dar. Die Größe dieser Raumdichte an negativen Elektronen ist bedingt durch die von der Platinoberfläche ausgehende Elektronenstrahlung, die ihrerseits einer gewissen Flächendichte $q' n'$ an der Oberfläche der Elektrode proportional gesetzt werden kann. Eine Ionisation der Gasmoleküle erfolgt durch diese nicht, weil ihre Geschwindigkeit im linearen Gebiet unterhalb der Grenzgeschwindigkeit von 11 Volt liegt.[1]) Wohl aber kann am Alkaliatom ein Elektron durch sie freigemacht werden.

Es werde nun angenommen, daß die Elektronen aus der Flächenbelegung, die sich in der Zeiteinheit in bestimmter Intensität bildet, durch den Kathodenfall beschleunigt, das Gebiet linearen Gefälles ohne Verlust an Zahl erreichen mögen, und ferner werde angenommen, daß sie sich durch einen zunächst völlig unvorstellbaren Mechanismus über das Gebiet d_m irgendwie verteilen. Dann würde eine der ursprünglichen

1) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, a. a. O. S. 140.

Flächendichte proportionale Raumdichte entstehen und der Mittelwert der Raumdichte wäre für das betrachtete endliche Volumen, der Länge d_m, umgekehrt proportional. Man brauchte dann nur für die Reduktion auf die Volumeneinheit, an Stelle der fiktiven „Flächendichte", eine endliche beliebig kleine Dicke der Flächenschicht etwa δ annehmen und würde, wenn man $q' n' / \delta = Q' N'$ bezeichnet, für das zweite Glied den Ausdruck $\frac{Q' N' K_2 X_m}{d_m}$ erhalten, da ja auch diese Elektronen vom Felde ergriffen werden. Nun aber ist d_m gar keine beliebig zu wählende Länge, sondern wie bereits oben unter § 2 ausgeführt, eine *empirische* Größe, die eine bisher noch unbekannte Funktion von den oben erwähnten äußeren Parametern ist, außerdem aber nicht nur Funktion der Elektronenstrahlung, sondern auch in gleicher Weise Funktion der Diffusion der positiven Ionen. Wird $q' n'$ sehr intensiv gegenüber $q n$ und wird eine Zuströmung von positiven Ionen durch Diffusion, die bisher noch nicht betrachtet wurde, aber vom Rande der Flamme her erfolgt, dadurch klein gehalten, daß die Elektroden in kleinem Abstand voneinander stehen, so wird d_m (und gleichzeitig auch X_m) = Null. Vergrößert man den Elektrodenabstand l, so nimmt die Volumendichte dieser von der Oberfläche kommenden Elektronenschar linear ab, da aber innerhalb geringer, hier allein in Betracht gezogener Elektronenabstände, d_m quadratisch wächst (was der linearen Zunahme des Einflusses der Rückdiffusion positiver Ionen vom Rande, bei gleichzeitiger linearer Abnahme der negativen Raumdichte zuzuschreiben ist), so wird der Mittelwert der Raumdichte der aus der Oberfläche herrührenden Elektronen

$$\frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2}.$$

Aus diesem Grunde bin ich, um den experimentellen Tatsachen bei relativ kleinem Elektronenabstand gerecht zu werden, von der „Flächenbelegung" ausgegangen. Diese auf den ersten Blick besonders abstrakt erscheinende „Flächendichte" wird den physikalischen Verhältnissen nicht nur in Hinsicht der Abhängigkeit von d_m, sondern auch insofern gerecht, als keine endliche negative Raumdichte, sondern positives Polarisationsgebiet an der Kathode, der Quelle dieser Elektronenstrahlung, liegt.

d) Die hier aufgestellte Bilanz enthält zunächst nur absolute Beträge, die in das betrachtete Volumen $h\,d_n$ eintretenden Ionisierungskomponenten, bzw. Mittelwerte, die über das *endliche Volumen* genommen sind. Soll die Bilanz für *jedes Raumelement* gültig bleiben, so müssen Wirkungen vorhanden sein, welche die, zunächst sicher ungleichförmig an der Einstrahlungsstelle im Volumen angehäuften Elektronen zu gleichförmiger Verteilung bringen.

Nun aber haben wir in dem obigen Ansatz bisher nicht der Wirkung der „Diffusion der Elektronen" Rechnung getragen. Der Einfluß der Diffusion geht dahin, die Ungleichförmigkeit in der Verteilung auszugleichen. Hierbei ist mir nicht bekannt, daß eine bestimmte Vorstellung dafür entwickelt ist, was die „Diffusion eines Elektrons in einem Gase von atmosphärischem Drucke" bedeutet. Sie ist sicher etwas ganz anderes als die Diffusion von Atomen; denn Kathodenstrahlen von etwa 100—200 Volt Geschwindigkeit dringen in einem Gase von atmosphärem Druck nur auf den Bruchteil von 1 mm vor, ohne absorbiert zu werden. Wahrscheinlich beruht die beobachtbare „Diffusion negativer Elektronen" bei Atmosphärendruck in der Flamme auf einem komplizierten Vorgang, dessen Wesen darin liegt, daß ein auf ein Alkaliatom treffendes Elektron aus diesem ein neues Elektron heraustreibt und selbst stecken bleibt, also auf Sekundärstrahlung. Ist diese Vorstellung richtig, so wird vor allem in Richtung des Feldes eine derartige Diffusion von Elektronen zu erwarten sein und zwar in folgender Weise: Wenn die Elektronen aus dem Kathodenfall in das lineare Gebiet eintreten, werden sie selbst nicht 1 mm weit in der Flamme vordringen können. Trifft aber ein Elektron auf ein Metallatom innerhalb dieses Millimeters, so wird auf der Gegenseite, also in Richtung des Feldes, ein Elektron ausgetrieben. Dieses Elektron, „sekundäre Austrittsstrahlung", unterliegt der Wirkung des Feldes, wird innerhalb des Bruchteils eines Millimeters wieder von einem Metallatom absorbiert unter Freimachung eines neuen dem Felde unterworfenen Elektrons usf. Im stationären Zustand, der sich sehr schnell und zwar in unserem Falle in etwa $3 \cdot 10^{-4}$ sec herstellen muß, sind dann die Elektronen, die ohne Oberflächenstrahlung im Volumen nicht vorhanden wären und

doch nur durch Zwischenprozesse mit dieser selbst zusammenhängen, über das Gebiet von einer bestimmten Länge d_m, auf der konstanter Potentialfall herrscht, und deshalb auch eine mittlere freie Weglänge der Elektronen existiert, annähernd gleichmäßig verteilt. Eine Ionisation der Gasmoleküle erfolgt (vgl. c) nicht. Die Gesamtzahl der Elektronen, die in der Sekunde im Volumen $h d_m$ auftritt, ist gleich der Anzahl $\frac{q' w' K_2 X_m}{d_m}$, die in der Sekunde die Flächenbelegung an der Kathode bildet. Über das Gebiet der Länge d_m kommen die Elektronen nicht hinaus, weil die negative Polarisationsschicht an der Anode eine Schranke für ihr Vordringen bildet. Hat sich also auf dem beschriebenen Wege der stationäre Zustand hergestellt, so sind die aus dem Oberflächeneffekt stammenden Elektronen gleichmäßig über das Gebiet $h d_m$ verteilt, *und man darf diese, zunächst als Mittelwert über endliches Volumen aufgestellte Raumdichte, als diejenige des Volumenelementes auffassen, und in die Differentialgleichung einführen.*

Es sei bemerkt, daß die Vorstellung dieser gliechmäßigen Verteilung der Elektronen durch den Zwischeneffekt der Sekundärstrahlung deshalb möglich ist, weil „lichtelektrische Elektronen" und „Sekundärstrahlungselektronen" identisch sind[1]), die Energie eines Elektrons von mehreren Volt aber die Energie weit überschreitet, die zur Abtrennung eines Elektrons vom neutralen Alkaliatom erforderlich ist und etwa um das Hundertfache die Energie überschreitet, welche im lichtelektrischen Effekt bei roter Strahlung für die Befreiung zur Verfügung steht. Die Elektronen diffundieren nach dieser Vorstellung nicht selbst, sondern es diffundiert gewissermaßen ihre Energie.

Die Gültigkeit des ersten und dritten Gliedes der obigen Bilanz auch für das Volumenelement ist an und für sich durch die Annahme gleichmäßiger Verteilung der Strahlung und der aktiven Metallatome gegeben. *Wir dürfen also alle drei Glieder auf das Volumenelement selbst beziehen.* Alsdann stellt in der für die negativen Elektronen gültigen Differentialgleichung (4) meiner Abhandlung, nämlich in

---

1) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, a. a. O. S. 153 ff.

$$(4) \qquad -\frac{d}{dx}(K_2 X n_2) = \frac{\nu}{h} n\varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2$$

die rechte Seite, die in der Sekunde in das Volumenelement

a) hineingebrachte (identisch mit der erzeugten (cf. a u. b)),

b) hineingestrahlte, dann durch „Diffusion" gleichförmig verteilte und vom Feld erfaßte (cf. c),

c) rekombinierte

Ionenzahl dar, die linke die durch den Strom wieder hinaustransportierte.

Der Unterschied gegenüber J. J. Thomsons berühmtem Ansatz besteht also in der Hinzunahme des Gliedes $\frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2}$. Es stellt nach obigem die im Gleichgewicht im Volumenelement im linearen Gebiet als Folge von Oberflächenstrahlung und Diffusion auftretende negative Elektronendichte dar. Wollte man an Stelle des hier gewählten phänomenologischen Verfahrens den strengen Weg der Berücksichtigung von Oberflächenionisation und Diffusion einschlagen und durch Einführung der Randbedingung $n_2 = q' n'$ dicht an der Kathode und von $-D\frac{d^2 n_2}{dx^2}$ die Differentialgleichung aufstellen und zu integrieren versuchen, so wäre das ein vergeblicher Versuch.[1]) Will man zu Gleichungen kommen, die den tatsächlichen Verhältnissen wenigstens annähernd gerecht werden, so scheint mir zurzeit dieser etwas gewaltsame, phänomenologische Weg oder ein in seinem Wesen ähnlicher kaum zu umgehen.

e) Wir kommen jetzt zu der ersten der beiden Gleichungen (4) meiner Abhandlung für die positiven Ionen

$$\frac{d}{dx}(K_1 X n_1) = \frac{\nu}{h} n\varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2 .$$

Die Tatsache des linearen Gefälles, das der Berechnung als gegeben (nicht etwa als abzuleiten) zugrunde gelegt ist, zeigt, daß im Gleichgewicht ebenso viele positive wie negative

---

1) J. J. Thomson, Cond. of El. III. S. 239 nimmt als Grenzbedingung für die Differentialgleichung einen an der Kathode entspringenden Elektronenstrom i_0 an, muß aber, um den Beobachtungen einigermaßen Rechnung zu tragen, den strengen Weg verlassen und nachträglich einen Faktor $e^{-\frac{a}{\Theta}}$ aus der Dissoziationstheorie hinzunehmen.

Elektrizitätsträger im linearen Gebiet vorhanden sind. Das erste und dritte Glied der rechten Seite der Gleichung und das auf der linken Seite sind in ihrer Bedeutung nach dem unter c) Ausgeführten sofort erkenntlich. Aber außer diesen beiden Gliedern *muß* eins hinzugefügt werden, dessen absoluter Betrag pro Volumenelement identisch ist mit dem entsprechenden für die negativen Träger, sonst würde ein Überschuß negativer Elektrizität vorhanden sein, welcher der Existenz der linearen Strecke widerspricht. Während aber dieser Betrag $\frac{q' n' K_1 X_m}{d_m^2}$ identisch ist mit dem für die negativen Träger, ist die physikalische Entstehung dieser positiven Raumdichte vollkommen verschieden von der der negativen. Hier bedeutet dieses Glied den Betrag an positiven Ionen, welcher in das lineare Gebiet von den positiven Rändern aus hineindiffundiert bzw. durch elektrische Kräfte hineingezogen wird und in seiner Wirkung auf das Gefälle durch den Überschuß der negativen Elektrizität, der aus dem Oberflächeneffekt herrührt, kompensiert wird.[1])

Geht man unter Zugrundelegung des linearen Potentialgefälles phänomenologisch vor, und hält man die Gleichung für die negativen Elektronen für eine die tatsächlichen Verhältnisse wenigstens annähernd darstellende, so folgt für die positiven diese Gleichung *zwangsmäßig*, und die Deutung dieses Zusatzgliedes als von den Rändern herrührende Diffusion erscheint als naheliegendste. Das Gleichungssystem aber, das sich lediglich durch dieses Zusatzglied vom J. J. Thomsonschen unterscheidet, hat alsdann, wenn auch *in roher Annäherung, sowohl Oberflächenionisation wie Diffusion im Gebiet zwischen den Elektroden berücksichtigt.* Die Integration ist etwas komplizierter wie bei J. J. Thomson, jedoch prinzipiell gleichartig, führt aber natürlich zu sehr wesentlich verschiedenen Beziehungen und vor allen Dingen auch zu Erklärungen von Erscheinungen, die bisher vollkommen rätselhaft waren. Möge man dann immerhin das hier eingeführte Glied $\frac{q' n' K_1 X_m}{d_m^2}$ mehr als Korrektionsglied als wie als theoretisch fundiert betrachten,

1) Die hier gegebene Beschreibung des Einflusses der Diffusion kennzeichnet die Entstehung des Zusatzgliedes für die positiven Ionen besser als die auf S. 529 der Abhandlung, S. 675 des Handbuchs.

es ermöglicht, wenigstens annähernd, den Einfluß von Oberflächenelektronen und Diffusion auf die Trägerdichte im Volumen zahlenmäßig zu berücksichtigen und bei Zugrundelegung der experimentell erhaltenen Stromspannungskurve nach den aus dem Ansatz folgenden Formeln die wesentlichen Flammenkonstanten zu berechnen.

Die Ausdehnungsmöglichkeit dieser Differentialgleichung auf den Kathodenfall wird aber dadurch ermöglicht, daß X_m Funktion von $q'n'$; $q'n'$ aber mit dem Kathodenfall dadurch in Beziehung steht, daß man die an der Kathode entstehende Elektronenstrahlung als im wesentlichen durch den Anprall der positiven Ionen auf die Kathode erzeugt betrachtet und annimmt, daß jedes auftreffende positive Ion ein Elektron freimacht. Wenn dann np die im stationären Zustande im Polarisationsgebiet vorhandene Konzentration der positiven Ionen ist, X_k den Kathodenfall darstellt, so ist unter den in der Abhandlung hinreichend begründeten Annahmen

$$\frac{q'n'K_1X_m}{d_m} = K_1 np X_k. \tag{8}$$

f) Ich komme nunmehr zu der Gleichung für die von Lenard eingeführte Wechselzahl β, die direkt aus der Bilanz erhalten wird. Dann ergibt die Gleichung (7) für diese Zahl, die ich dem Lenardschen Koeffizienten wegen des fundamentalen Verdienstes ihres Einführers nennen will, für den Fall, daß der Elektrodenabstand etwa das Dreifache der Elektrodenhöhe nicht übersteigt, die Beziehung 9) meiner Abhandlung:

$$\beta = \sqrt{\frac{q}{n\alpha}\left(\frac{\varphi\nu}{h} + \frac{X_k K_1 p}{q d_m}\right)}. \tag{9}$$

Diese Formel setzt sich im Gegensatz zu der Lenards aus zwei Komponenten zusammen. Der erste Summand wird groß gegen den zweiten, wenn die allgemeine Volumenionisation die spezielle, aus der Oberflächenstrahlung herrührende überwiegt. In diesem Falle ist

$$\beta = \sqrt{\frac{q}{n}\frac{\varphi\nu}{h\alpha}}.$$

Ich habe nun die Abhängigkeit von q vom Atomgewicht aus der Smithells-Wilson-Davsonschen Beobachtung her-

geleitet.[1]) Diese Ableitung ergibt, in Übereinstimmung mit dem auf anderem Wege von Lenard gezogenen Schluß, q proportional mit A. Für β ergibt die Abhängigkeit direkte Proportionalität mit $\sqrt{A}$ in Übereinstimmung mit Lenards Folgerungen aus seiner Nähewirkungstheorie; aber davon abweichend umgekehrte Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der Konzentration, $\sqrt{n}$.

g) Ist aber die Volumenionisation klein gegen die von der Oberflächenionisation herrührende Volumendichte, so wird

$$\beta = \sqrt{X_k \frac{K_1 p}{d_m n a}} .$$

Hier ist X_k der Kathodenfall: nach Wilsons Formel ist bei konstanter Klemmenspannung V der Spannungsabfall an der Kathode $V = B_2 i^2$, wo i die Stromstärke für lineares Gefälle ergibt. Nach II in der untenstehenden Anmerkung[1]) ist aber $i \sim \sqrt{A}$. Nun ist der Kathodenfall X_k dem Widerstand B_2 proportional, und da $V = \text{const}$ wird B_2, also auch $X_k \sim \frac{1}{A}$. *Es wird also* $\beta \sim \sqrt{\frac{1}{A}}$, *im Gegensatz zu dem unter f) behandelten Fall der allgemeinen Ionisation im Flammenvolumen.* Die jetzt erhaltene Gleichung für β erklärt m. E. das Quadratwurzelgesetz der Wanderungsgeschwindigkeit.[2]) Hr. Lenard hat bekanntlich eine andere Erklärung für das Quadratwurzelgesetz gegeben. Nach ihm bedingt der ladungslose Zustand, dessen Häufigkeit durch β gegeben ist, eine Unterbrechung der Wanderung. Hieraus folgt dann, daß bei Nichtberücksichtigung der Unterbrechungszeit sich eine scheinbare Wanderungsgeschwindigkeit aus den Beobachtungen errechnet, die dem Atomgewicht

1) Etwas durchsichtiger, als auf S. 538 a. a. O. bzw. S. 726 des Handbuches ist die Ableitung folgendermaßen: Es ist $J - i = \frac{c_2 i^2}{E^2} \sim \frac{1}{A} i^2$, also bei kleinen i; $J = q n \varphi e \sim \frac{1}{A} i^2$ oder I) $i_{\text{beob.}} \sim (q \varphi A)^{1/2}$. Nun ist $\frac{i_{\text{für lineares Gefälle}}}{i_{\text{für nichtlineares Gefälle}}} = \frac{i^2}{i_{\text{beob.}}}$, also II) $i_{\text{für lineares Gefälle}} \sim (q \varphi A)^{1/4}$. Es ist aber $i_{\text{für lineares Gefälle}} = e n \beta (x_1 + x_2) X$, also III) $i \sim \beta$ und demnach 9), IV) $i \sim \sqrt{q}$, so ist das nur mit II. verträglich, wenn $A \sim q$ ist, denn dann ist $i \sim \sqrt{q}$.

2) Vgl. Handb. d. Radiol. IV. S. 730.

des positiven Trägers umgekehrt proportional ist. Für den Fall der lichtelektrischen Hypothese habe ich mich der Übernahme dieser prinzipiell auch hier möglichen Erklärungsweise nicht angeschlossen, weil bei der Kürze der Dauer des neutralen Zustandes des Metallatoms, den die lichtelektrische Theorie fordert, die vollständige Unterbrechung der Zeit der Wanderung für ein neutrales Atom verschwindend ist. Auch aus anderen Gründen, die ich übergehe (vgl. S. 544 in meiner Abhandlung), sowie Handbuch S. 732), scheint es mir notwendig, nach einer anderen Erklärung zu suchen. Das Quadratwurzelgesetz der Wanderungsgeschwindigkeit müßte offenbar nach meiner Formel, bei Oxydelektronen, bei denen der Kathodenfall verschwindet, aufhören zu gelten. Eine gelegentliche Bemerkung von Moreau über direkte Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit negativer Träger in Flammen mit Oxydelektronen glaube ich einmal angetroffen zu haben, ohne die Stelle wiederfinden zu können. Vorläufige Versuche, die ich in dieser Richtung machte und deren Fortsetzung im hiesigen Institut begonnen aber abgebrochen wurden, schienen mir das Nichtvorhandensein zu bestätigen. Die Versuche Moreaus, aus denen er auf die gleiche Leitfähigkeit aller Alkalisalze bei Oxydelektroden schließt, sind wohl nicht einwandfrei experimentell gesichert, da Hr. Becker[1]) mit Recht darauf hinweist, daß die Konstanz des Kathodenfalls in der die Oxydelektroden enthaltenden Flamme nicht direkt kontrolliert war. Wenn aber an gleicher Stelle[2]) als Beweis für die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes der Wanderungsgeschwindigkeit, *auch* bei Oxydelektroden, Beobachtungen von Tufts und Moreau bei kleinen Konzentrationen herangezogen werden, so ist hier zu bemerken, daß die herangezogenen Messungen sich überhaupt *nicht* auf das Quadratwurzelgesetz der negativen Wanderung, sondern auf das Arrheniussche Gesetz der Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration beziehen. Die Gültigkeit meiner Formel (9) für das Arrheniussche Gesetz, *auch* bei fehlendem Kathodenfall, ist aber sofort ersichtlich, denn da β für ein und dasselbe Salz $= \frac{\text{const}}{\sqrt{n}}$, so folgt

1) A. Becker, in Graetz' Handbuch III. S. 469.
2) A. Becker, in Graetz' Handbuch III. S. 511.

$i = \text{const}\sqrt{n}$. Die lichtelektrische Theorie befindet sich also hier in Übereinstimmung mit den Experimenten von Tufts und Moreau, die Nähewirkungstheorie aber nicht, da sie diese Abhängigkeit von der Konzentration nicht kennt. Für die Wanderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Salzen bei unterdrücktem Kathodenfall liegen bisher Zahlenveröffentlichungen nicht vor. Eigene orientierende Messungen, die von anderer Seite aufgenommen werden sollten, aber im Kriege abgebrochen sind, schienen mir die vollkommene Ungültigkeit des Gesetzes, nach dem die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Trägers proportional $\sqrt{A}$ ist, für Oxydelektroden (im Einklang mit meiner Formel) durchaus zu bestätigen.

g) Es erhebt sich aber die prinzipielle Frage, ob es physikalisch überhaupt möglich erscheint, daß die Wechselzahl im linearen Gebiete $d_=$ für diejenigen Elektronen, welche aus der Oberflächenstrahlung herrühren, eine andere sein kann als für die, welche aus der allgemeinen Volumenionisation stammen. Diese Frage habe ich in meiner ersten Veröffentlichung nicht angeschnitten, sondern die prinzipielle Möglichkeit einer im gleichen Stromkreis verschiedenartigen Wechselzahl bei einer Trägererzeugung verschiedener Herkunft, sowie sie meine Formel ergibt, ohne Diskussion angenommen. Nun ist aber die Lenardsche Wechselzahl Charakteristikum einer speziellen Rekombination. Während bei der gewöhnlichen Rekombination, die durch α definiert ist, die mittlere Zeitdauer des Bestehens des negativen Trägers von der Zahl der Begegnungen mit fremden, positiven Trägern, die entgegengesetzt wie die negativen wandern, abhängt, kann man sich die Wechselzahl durch eine Rekombination mit dem Mutteratom oder mit solchem Atom vorstellen, mit welchem das Elektron bereits wirkliche Rekombination eingegangen war.

Wenn etwa der lichtelektrische Effekt ein Elektron aus dem Metallatom freimacht, so ist bei der hier wirksamen langwelligen Wärmestrahlung die Austrittsgeschwindigkeit eine sehr geringe. Der Austritt selbst kann nach *jeder* Richtung hin erfolgen; von vornherein ist keine Richtung bevorzugt. Tritt das Elektron aber in einer Richtung aus, in welcher das Feld dem Austritt teilweise entgegenwirkt oder ihn nicht unterstützt, so wird es leicht vorkommen können, daß das Elektro-

nach kurzer Freiheit wieder vom Atomkern zurückgezogen wird. Daß solche Vorgänge existieren, ist aus der „Initialrekombination", bei der Ionisation in Kolonnen durch α-Strahlen bekannt. Diese Initialrekombinationshypothese Rutherfords erklärt ja die Abhängigkeit der Sättigungsspannung in Gasen, welche durch α-Strahlen ionisiert sind, von der Richtung des Feldes. Die Wechselzahl im Volumeneffekt $\beta = \text{const}\sqrt{\frac{q}{n}\frac{\varphi}{a}}$ ist nun wesentlich bestimmt durch q, die Abgabefähigkeit des lichtelektrisch empfindlichen Metallatoms. Je größer das Atom ist, um so leichter können also Elektronen abgegeben werden. Aber um so eher ist es auch möglich, daß die Kraftlinien, die es noch eben vor der Ablösung mit dem Mutteratom verbanden, durch das Feld wieder zum Mutteratom zurückgebogen werden, so daß es zu ihm wieder zurückkehrt. Für die Elektronen aber, welche aus dem Oberflächeneffekt in das Flammenvolumen eintreten, ist diese Möglichkeit nicht mehr vorhanden. Sie sind von vornherein durch den Kathodenfall in Richtung des Feldes orientiert; wenn sie auf ein Atom treffen, das leicht Elektronen abgibt, so tritt Sekundärstrahlung als „Austrittsstrahlung" gerade in der Richtung aus, in welcher Feldbeschleunigung und Austrittsrichtung gleichgerichtet sind. In diesem Falle ist also das Maximum für die Austrittsleichtigkeit erreicht und bei jedem Alkaliatom, das beim Auftreffen von Kathodenstrahlen dieser Geschwindigkeit Elektroden abgeben kann (und dies sind alle Alkaliatome), werden sie auch abgegeben. Eine eigentliche Abhängigkeit von q ist nicht mehr vorhanden, sondern nur eine Abhängigkeit vom Kathodengefälle, und auch diese nur indirekt, indem dieses Kathodengefälle nach Formel (8) die Zahl der Elektronen bestimmt, welche in das Flammenvolumen von der Oberfläche eintreten. Diese Wirkung geht dann parallel mit der Konzentration und kommt in gleicher Weise zum Ausdruck wie diese.

h) Da diese Ausführungen zur Ergänzung früherer Veröffentlichungen zur Vermeidung von Mißverständnissen dienen, bemerke ich, weil ich hier nicht in meinem Sinne verstanden worden bin, daß ich die Bedeutung Lenards für dieses Gebiet so fundamental einschätze, daß es mir leid täte, wenn dies aus meiner Darstellung nicht hervorgeht. Wenn hier

auch eine andere Grundvorstellung über das Freiwerden der Träger vertreten wird, und selbst wenn diese gegenüber der von Hrn. Lenard ausgebildeten sich als die wesentliche erweisen sollte, so ist nicht zweifelhaft, daß erst die Idee Lenards, eine Wechselzahl überhaupt einzuführen und auf die tiefere Kinetik der Vorgänge einzugehen, sowie seine grundlegenden Experimente, durch welche zuerst Elektronen in der Flamme und zuerst freies Alkalimetall festgestellt wurden, die vorliegenden theoretischen Betrachtungen überhaupt ermöglichten.

Leipzig, Abt. f. Radiophysik d. Physik. Instituts.

(Eingegangen 28. Juli 1921.)

2. *Über das Verhalten der ruhenden Elektrizität im nicht-statischen (veränderlichen oder stationären) Gravitationsfelde;*

von W. Alexandrow.

Der Grundgedanke der Relativitätstheorie (speziell das Äquivalenzprinzip) legt es nahe, daß ein in festen metrischen Verhältnissen sich bewegendes Elektron ersetzt werden kann durch ein ruhendes Elektron im veränderlichen Gravitationsfelde. Ein *ruhendes* Elektron wird also unter Einfluß einer Gravitationswelle im allgemeinen *strahlen* müssen. Der rechnerischen Bestätigung dieses Verhaltens auf Grund der Feldgleichungen ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Dabei ergibt sich *allgemeiner*, daß die *Elektrostatik* (das Verhalten der ruhenden Elektrizität) im schwachen *nicht statischen*, also *veränderlichen* oder auch *stationären* ($g_{oi} \neq o$) Gravitationsfelde als eine *Elektrodynamik im gravitationslosen Raum* aufgefaßt werden kann: das Gravitationsfeld ruft im Felde der ruhenden Elektrizität Strom- und Induktionseffekte hervor (speziell ist im stationären Gravitationsfelde auch der Stromeffekt stationär). Mit anderen Worten: *im nicht-statischen Gravitationsfelde erzeugt die ruhende Elektrizität außer dem elektrostatischen noch ein stationäres (bzw. quasistationäres) Magnetfeld oder sie strahlt.* Dabei gestatten alle Bestandteile des auf diese Weise entstehenden „Gravitationsstromes" eine ganz durchsichtige Deutung.

In § 1 wird einleitend jene Analogie zwischen dem schwachen Gravitationsfelde und dem elektromagnetischen Felde weiter verfolgt, die durch die näherungsweise Integration der Gravitationsgleichungen zutage getreten ist.[1])

1) A. Einstein, Berl. Ber. 1916. S. 688; 1918. S. 154. H. Thirring, Phys. Zeitschr. 19. S. 204. 1918. Am klarsten ist diese Analogie unter dem Gesichtspunkt der Eichinvarianz in der Weylschen Theorie zu verstehen.

Es wird nämlich das Analogon der Hertzschen Lösung des Problems eines punktförmigen Wellensenders für die Gravitationswellen abgeleitet. Auf dieses bestimmte veränderliche Gravitationsfeld wird dann in § 2 bei allgemeiner Untersuchung über das Verhalten der ruhenden Elektrizität im veränderlichen (und stationären) Gravitationsfelde in erster Linie Bezug genommen. In § 3 wird noch der Fall des stationären Feldes, sowie der von Einstein sogenannten „speziellen" Gravitationsfelder, als Spezialfall der allgemeinen Untersuchung näher besprochen.

§ 1. Der punktförmige Sender der Gravitationswellen.

1. Analog der Behandlung der elektromagnetischen Feldgleichungen durch H. Hertz wird man im Falle der schwachen Gravitationswellen zu versuchen haben, die Gravitationspotentiale, die einen vierdimensionalen Tensor 2. Ranges bilden, auf ein Tensorpotential zurückzuführen, das ein bloß räumlicher Tensor ist. Wir knüpfen an die Einsteinsche Näherungslösung an.

Die Koeffizienten der metrischen Fundamentalform

$$dx_0^2 - dx_1^2 - dx_2^2 - dx_3^2 \qquad (x_0 = t)$$

seien mit $\overset{\circ}{g}_{ik}$ bezeichnet; T_i^k sei der Energieimpulstensor. Dann gelten die Formeln[1])

$$(1)\quad \begin{cases} \Box\, \psi_i^{\,k} = -2T_i^k, \qquad \psi_i^k = -\int \frac{T_i^k\,(t-r)}{2\pi r}\, dV, \qquad \psi = \frac{1}{2}\psi_i^i. \\ \gamma_i^k = \psi_i^k - \psi\,\delta_i^k, \qquad g_{ik} = \overset{\circ}{g}_{ik} + \gamma_{ik} \quad (i,k = 0,1,2,3). \end{cases}$$

Man befindet sich hier auf dem Boden der speziellen Relativitätstheorie; die Bezeichnungen ko- und kontravariant sind in bezug auf die hingeschriebene Fundamentalform zu verstehen. Von nun an sollen in diesem Paragraph die Indizes i, k (auch bei den Summationen) nur die Werte 1, 2, 3 durchlaufen.

---

1) H. Weyl, Raum, Zeit, Materie (4. Auflage, 1921). S. 225—228.

2. Wir setzen nun

$$W_i^k = -\int_0^t T_i^k \, dt \qquad (i, k = 1, 2, 3).$$

Dann ergibt sich sofort:

$$T_i^k = -\frac{\partial W_i^k}{\partial t}. \tag{2}$$

Setzen wir voraus, daß am Anfang ein statisches Gleichgewicht herrscht, so ist für $t = 0$ auch $T_i^o = 0$ und es folgt dann aus dem i-ten Erhaltungssatz:

$$T_i^o = \frac{\partial W_i^k}{\partial x_k}, \qquad T^{io} = \frac{\partial W^{ik}}{\partial x_k}. \tag{3}$$

Der nullte Erhaltungssatz liefert aber:

$$T_0^{\,0} = -\frac{\partial^2 \int_0^t W^{ik} \, dt}{\partial x_i \, \partial x_k}. \tag{4}$$

Dazu ist noch eine Raumfunktion zu addieren, die die Anfangsverteilung der im statischen Gleichgewicht sich befindenden Masse darstellt und die uns hier nicht näher interessiert, da wir *von dem ursprünglichen statischen Feld absehen.*

Parallel (2), (3), (4) hat man also zu setzen (i, $k = 1, 2, 3$)

$$\begin{cases} \psi_i^{\,k} = -\dfrac{\partial H_i^k}{\partial t} \\ \psi_i^{\,0} = \dfrac{\partial H_i^k}{\partial x_k} \\ \psi_0^{\,0} = -\dfrac{\partial^2 \int_0^t H^{ik} \, dt}{\partial x_i \, \partial x_k} \end{cases} \tag{5}$$

und es gilt dabei

$$\Box H_i^k = -2 W_i^k,$$

$$H_i^k = -\int \frac{W_i^k (t - r)}{2\pi r} \, dV.$$

Das ist das Analogon der Hertzschen Darstellung.

3. Wir spezialisieren die erhaltenen Formeln in Rücksicht auf die Anwendung, die wir von ihnen sogleich machen. Wir nehmen an, daß nur

$$H_1^{\,1} = H_1, \quad H_2^{\,2} = H_2, \quad H_3^{\,3} = H_3$$

von Null verschieden sind. Dann sind auch im Raumteil von $\psi_i^{\,k}$ nur

$$\psi_1^{\,1} = \psi_1, \quad \psi_2^{\,2} = \psi_2, \quad \psi_3^{\,3} = \psi_3$$

$\neq 0$.

Weiterhin setzen wir noch spezieller voraus:

$$H_1 = H_2 = H_3 = H, \qquad \psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \bar{\psi}.$$

Dann nehmen die Formeln die folgende Gestalt an ($i = 1, 2, 3$):

$$(6) \qquad \begin{cases} \psi_i = \bar{\psi} = -\dfrac{\partial H}{\partial t}, \\ \psi_i^{\,0} = \dfrac{\partial H}{\partial x_i}, \\ \psi_0^{\,0} = \triangle \left(\displaystyle\int_0^t H\,dt \right). \end{cases}$$

(Hier ist $\triangle$ der gewöhnliche Laplacesche Operator.)

4. Wir nehmen nun an, daß die Gravitationswelle durch einen schwingenden Massenpunkt verursacht wird. Dann ist (analog Hertz) in komplexer Form zu setzen:

$$H_i^{\,k} = -\varepsilon_i^{\,k} \frac{e^{j\nu(t-r)}}{r}$$

(j bezeichnet, wie es z. B. in der Elektrotechnik üblich ist, die imaginäre Einheit).

Dabei ist $\varepsilon_i^{\,k}$ ein (etwa reeller) *konstanter* räumlicher Tensor. Durch eine Hauptachsentransformation können wir erreichen, daß nur

$$\varepsilon_1^{\,1} = \varepsilon_1, \quad \varepsilon_2^{\,2} = \varepsilon_2, \quad \varepsilon_3^{\,3} = \varepsilon_3$$

von Null verschieden sind. Dann haben wir den ersten der oben erwähnten Spezialfälle:

$$H_i = -\varepsilon_i \frac{e^{j\nu(t-r)}}{r}.$$

Hierbei gilt:

$$\int_0^t H_i\,dt = -\frac{j}{\nu} H_i.$$

Das hier noch zu addierende räumliche Glied lassen wir fort, da es zur Charakterisierung des ursprünglichen statischen Gravitationsfeldes gehört (von dem wir absehen).

Wir werden nun auch noch voraussetzen, daß der Sender in seinem Verhalten die Kugelsymmetrie besitzt (was wohl das einfachste ist). Dann ist

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon$$

und wir haben den zweiten der unter 3. erwähnten Spezialfälle, so daß die Formeln (6) ergeben:

$$(6^*)\qquad \left\{\begin{aligned} &\psi_i = \bar{\psi} = -\frac{\partial H}{\partial t},\\ &\psi_i^{\,0} = \frac{\partial H}{\partial x_i},\\ &\psi_0^{\,0} = -\frac{j}{\nu}\triangle H = -\frac{j}{\nu}\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial \psi_i^{\,0}}{\partial x_i}\\ &\text{oder wegen } \square H = 0:\\ &\qquad = \frac{j}{\nu}\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \end{aligned}\right\} H = -\varepsilon\frac{e^{j\nu(t-r)}}{r}.$$

5. Wir berechnen das Feld gemäß der letzten Voraussetzung. Der Faktor $e^{j\nu(t-r)}$ wird nicht explizite hingeschrieben, sondern versteht sich überall von selbst. Als der die Welle aussendende (singuläre) Punkt sei etwa der Ursprung des Koordinatensystems angenommen. Die Rechnung ergibt nach den Formeln (6*):

$$\left\{\begin{aligned} &\psi_i = \bar{\psi} = \varepsilon j\nu\frac{1}{r},\\ &\psi_i^{\,0} = \varepsilon j\nu\frac{x_i}{r^3}\left(1-\frac{j}{\nu}\frac{1}{r}\right),\\ &\psi_0^{\,0} = -\varepsilon j\nu\frac{1}{r} = -\bar{\psi}. \end{aligned}\right.$$

Daraus folgt

$$\psi = \bar{\psi} = \varepsilon j\nu\frac{1}{r}$$

und die Formeln (1) liefern für g_{ik}, abgesehen vom ursprünglichen statischen Felde, folgende Tabelle (hier ist auf der Diagonale der Faktor $e^{j\nu(t-r)}$ nur in dem mit ε behafteten Gliede hinzuzufügen):

$$g_{ik} = \left\{ \begin{array}{c|ccc} 1 - 2\varepsilon j\nu\frac{1}{r} & \multicolumn{3}{c}{\varepsilon j\nu\frac{x_i}{r^2}\left(1 - \frac{j}{\nu}\frac{1}{r}\right)} \\ \hline \varepsilon j\nu\frac{x_i}{r^2}\left(1 - \frac{j}{\nu}\frac{1}{r}\right) & -1 & 0 & 0 \\ & 0 & -1 & 0 \\ & 0 & 0 & -1 \end{array} \right.$$

Der Raumteil des Fundamentaltensors wird also durch den in seinem Verhalten die Kugelsymmetrie besitzenden Punktsender nicht beeinflußt. Unter der Voraussetzung, daß die Gravitationswelle schwach, also ε eine kleine Zahl ist, deren höhere Potenzen man vernachlässigen darf, ergibt sich aus dieser Tabelle

$$\sqrt{g} = 1 - \varepsilon j\nu\frac{1}{r} \tag{7}$$

und ferner für die g^{ik}:

$$8) \quad \left\{ \begin{array}{l} g^{00} = 1 + 2\varepsilon j\nu\frac{1}{r}, \\ g^{11} = g^{22} = g^{33} = -1, \\ g^{ik} = 0 \qquad (i \neq k), \\ g^{i0} = \varepsilon j\nu\frac{x_i}{r^2}\left(1 - \frac{j}{\nu}\frac{1}{r}\right). \end{array} \right.$$

In der Wellenzone nehmen diese Formeln einfachere Gestalt an, indem der Zusatzterm in der letzten Klammer wegfällt.

Wir betonen noch, daß für unser Gravitationsfeld die Bedingung

$$g^{ik} = 0 \ (i \neq k), \quad g^{11} = g^{22} = g^{33} \tag{9}$$

$(i, k = 1, 2, 3)$ gilt.

§ 2. Das elektromagnetische Feld der ruhenden Elektrizität im (schwachen) nichtstatischen Gravitationsfelde.

1. In einem beliebigen Gravitationsfelde lauten die Maxwellschen Gleichungen:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{f}^{ik}}{\partial x_k} = \mathfrak{s}^i, \\ f_{ik} = \dfrac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}. \end{cases}$$

Dabei ist: f_{ik} das elektromagnetische Feld, $\mathfrak{f}^{ik}$ die Felddichte, $\mathfrak{s}^i$ die Stromdichte; φ_i sind die Potentiale.

Ruht nun die Elektrizität, so verschwinden die Stromkomponenten:

$$\mathfrak{s}^1 = \mathfrak{s}^2 = \mathfrak{s}^3 = 0$$

und es folgt dann aus der Kontinuitätsgleichung $\dfrac{\partial \mathfrak{s}^i}{\partial x_i} = 0$, daß

$$\mathfrak{s}^0 = \mathfrak{s}^0 (x_1, x_2, x_3)$$

von der Zeit unabhängig ist.

Trotzdem $\mathfrak{s}^0$ eine Dichte ist, benutzen wir zur Bequemlichkeit die Bezeichnung

$$\mathfrak{s}^0 = \varrho.$$

Das Gravitationsfeld, das durch die ruhende Elektrizität selbst erzeugt wird, sei gegenüber dem äußeren Feld zu vernachlässigen. Wir machen nun, ganz unabhängig von dem in § 1 untersuchten Felde, mit den elektromagnetischen Feldgleichungen *der ruhenden Elektrizität* genau das, was man mit den Gravitationsgleichungen im Falle des schwachen Gravitationsfeldes (nach Einstein) macht; d. h. wir setzen

$$g_{ik} = \overset{\circ}{g}_{ik} + \varepsilon \gamma_{ik}, \tag{1}$$

wo ε eine kleine Zahl ist, und behalten nur die Glieder, die in ε von der ersten (oder der nullten) Ordnung sind. Auf diese Weise setzen wir *nur* voraus, daß das Gravitationsfeld *schwach* ist, nicht aber etwa, daß es veränderlich ist (oder spezieller mit dem in § 1 untersuchten identisch ist); es gelten also die erhaltenen Resultate ganz allgemein (auch für stationäre,

von vornherein auch für statische Gravitationsfelder.[1]) Lediglich zur Vereinfachung der Rechnung nehmen wir das Gravitationsfeld als so beschaffen an, daß $(i, k = 1, 2, 3)$

$$g^{ik} = o(i \neq k), \qquad g^{11} = g^{22} = g^{33} \tag{2}$$

ist. Diese Bedingung ist nach (9) für das Feld des § 1, sowie für alle in § 3 untersuchten stationären und „speziellen" Gravitationsfelder allgemein erfüllt. Wie aber eine Prüfung der durchzuführenden Rechnungen sofort ergibt, sind die erhaltenen Resultate nicht an diese Spezialisation gebunden, so daß wir sie nur der Übersicht der Rechnung halber machen.

Um die Glieder der ersten Ordnung in ε übersichtlich auszuwählen, geben wir zunächst die Größenordnungen der auftretenden Komponenten an. Zunächst sind g^{oi} $(i = 1, 2, 3)$ von der Größenordnung ε, andere aus g^{ik} zusammengesetzte Glieder sicher von der Form $\pm 1 + \varepsilon(\ldots)$, so daß ihre Ableitungen von der Größenordnung ε sind. Von den elektromagnetischen Potentialen sind $\varphi_i (i = 1, 2, 3)$, ihre Ableitungen $\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k}$, $\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_0}$ und f_{ik} $(i, k = 1, 2, 3)$ von der Größenordnung ε. Das φ_o ist aber von der Form $\varphi + \varepsilon(\ldots)$, wo φ nur von den Raumkoordinaten abhängt und (wie es sich bestätigen wird) das rein elektrostatische Potential $\varphi = \int \frac{\varrho \, d\tau}{r}$ darstellt;[2]) aus diesem Grunde ist $\frac{\partial \varphi_0}{\partial x_0}$ von der Größenordnung ε.

2. Die Maxwellschen Gleichungen schreiben wir in der Form

$$\frac{\partial (\sqrt{g} g^{i\alpha} g^{k\beta} f_{\alpha\beta})}{\partial x_k} = \mathfrak{F}^i$$

1) Man könnte daran denken, allgemeiner die Elektro*dynamik* (vor allem der stationären Ströme) in einem schwachen Gravitationsfelde zu entwickeln. Auf dieses kompliziertere Problem gedenke ich an anderer Stelle zurückzukommen. Es zeigt sich, daß die eingeführten Strom und Ladung als „Polarisations"- und „Magnetisierungsstrom" (oder Ladung) im gravitationslosen Vakuum sich auffassen lassen. Hier handle es sich nur darum, deutlich hervortreten zu lassen, daß auch die *ruhende Elektrizität im stationären Gravitationsfelde ein Magnetfeld* erzeugt und *im veränderlichen strahlt.*

2) r bedeutet hier den Abstand des Aufpunktes vom Quellpunkt der Elektrizität, hat also eine andere Bedeutung als in § 1, wo r den Abstand des Aufpunktes vom Nullpunkt, wo der Gravitationssender sitzt, bezeichnet. Im folgenden ist die Verwechslung ausgeschlossen.

($\mathfrak{s}^0 = \varrho$; $\mathfrak{s}^1 = \mathfrak{s}^2 = \mathfrak{s}^3 = 0$). Wir betrachten zunächst die nullte Gleichung ($i = 0$) und suchen die Glieder aus, die von der Größenordnung ε oder 1 sind.

Dazu spalten wir den Index 0 ab und schreiben die Gleichungen so, daß die Summationen nach den Indizes k, α, β (die überall als ausgeführt zu denken sind) nur die Werte 1, 2, 3 durchlaufen. Dabei berücksichtigen wir unsere rechnerisch vereinfachende Annahme (2), daß von den räumlichen Komponenten ($k = 1, 2, 3$) nur $g^{kk} = g^{11} \neq 0$ sind. Dann erhalten wir die Gleichung (vgl. die analogen Überlegungen in Absatz 3):

$$\frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{11} f_{0k})}{\partial x_k} = \varrho .$$

Wir sind nun wieder auf dem Boden der speziellen Relativitätstheorie, so daß man „ko- und kontravariant" als in bezug auf die metrische Fundamentalform dieser Theorie genommen zu verstehen hat. Man hat dann zunächst (von nun an sollen in diesem Absatz die *Summationen über Indizes 0, 1, 2, 3 mit griechischen, nach 1, 2, 3 mit lateinischen Buchstaben* angedeutet werden!):

$$-\sqrt{g}\, g^{00} g^{11} \frac{\partial f^{0\alpha}}{\partial x_\alpha} + f_{0k} \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{11})}{\partial x_k} = \varrho .$$

Berücksichtigt man aber das, was über die Größenordnungen der g- und φ-Glieder gesagt worden ist, so sieht man ein, daß man alle Glieder von der Größenordnung 1 und ε behält, wenn man statt dessen:

$$-\sqrt{g}\, g^{00} g^{11} \frac{\partial f^{0\alpha}}{\partial x_\alpha} = \varrho - \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_k} \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{11})}{\partial x_k}$$

schreibt.

Nehmen wir zunächst die allererste Approxination, indem wir ε gegen 1 vernachlässigen, so haben wir überhaupt nur die nullte Gleichung zu betrachten und diese nimmt die Gestalt an

$$\frac{\partial f^{0\alpha}}{\partial x_\alpha} = \varrho ,$$

wobei $f_{0\alpha} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_\alpha}$ ist. Wir haben also die Poissonsche Gleichung vor uns und die Lösung lautet:

$$\varphi_0 = \int \frac{\varrho\, dV}{r} = \varphi,$$

wo φ das rein elektrostatische Potential ist, so daß φ_0 wie behauptet von der Form $\varphi + \varepsilon(\ldots)$ ist.

Jetzt berücksichtigen wir auch die ε-Glieder, wie wir es vorhatten, wobei in den schon mit ε behafteten Gliedern φ statt φ_0 zu setzen ist; dabei führen wir durch

$$E_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}, \qquad E^i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \tag{3}$$

das *rein elektrostatische Feld* ein und erhalten so die Gleichung

$$\boxed{\frac{\partial f^{0\alpha}}{\partial x^\alpha} = s^0 = \varrho + (1 + \sqrt{g}\, g^{00} g^{11})\,\varrho + E^k \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{11})}{\partial x_k}} \tag{4}$$

Die beiden letzten Glieder sind von der Größenordnung ε.[1])

3. Nun gehen wir zu den Maxwellschen Gleichungen 1, 2, 3 über. Wieder spalten wir den Index 0 ab und lassen die Indizes k, α, β bei der Summation (die überall zu denken ist) nur die Werte 1, 2, 3 durchlaufen; die Annahme $g^{ik} = 0$, $g^{kk} = g^{11}$ $(i \neq k;\ i, k = 1, 2, 3)$ wird wieder der Einfachheit der Rechnung halber berücksichtigt (hier wird übrigens dadurch nur eine ganz geringe Modifikation eintreten). Die Gleichungen lauten $(i = 1, 2, 3)$:

$$\frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{11} g^{00} f_{i0})}{\partial x_0} + \frac{\partial [\sqrt{g}\, (g^{11})^2 f_{ik}]}{\partial x_k} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{i0} g^{00} f_{00})}{\partial x_0} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{i0} g^{11} f_{0k})}{\partial x_k}$$

$$+ \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{11} g^{k0} f_{i0})}{\partial x_k} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{i0} g^{0\beta} f_{0\beta})}{\partial x_0} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{11} g^{0\beta} f_{i\beta})}{\partial x_0} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{i0} g^{k0} f_{00})}{\partial x_k} = 0.$$

Hier ist das dritte und das letzte Glied genau gleich 0. Die beiden vorletzten Glieder sind von der Größenordnung ε^2. Es sind also nur die vier übrigbleibenden Glieder zu berücksichtigen, also:

$$\frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{11} f_{i0})}{\partial x_0} + \frac{\partial [\sqrt{g}\, (g^{11})^2 f_{ik}]}{\partial x_k} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{i0} g^{11} f_{0k})}{\partial x_k} + \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{11} g^{0k} f_{i0})}{\partial x_k} = 0.$$

1) Wenn wir die rechnerisch vereinfachende Annahme (2) nicht machen, so lautet die Formel (Summation nach k, l, wobei $k \neq l$ sein soll):

$$s^0 = \varrho + (1 + \sqrt{g}\, g^{00} g^{kk}) \frac{\partial E^k}{\partial x_k} + E^k \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{kk})}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} (E_l\, g^{kl}).$$

Wir berücksichtigen nun, daß in den Gliedern, die g^{i0} und f_{ik} enthalten, $\sqrt{g}(g^{11})^2$ durch 1, $\sqrt{g}g^{11}$ durch -1 zu ersetzen ist und erhalten so:

$$\sqrt{g}g^{00}g^{11}\frac{\partial f_{i0}}{\partial x_0}+\frac{\partial f_{ik}}{\partial x_k}+f_{i0}\frac{\partial(\sqrt{g}g^{00}g^{11})}{\partial x_0}-g^{i0}\frac{\partial f_{0k}}{\partial x_k}$$
$$-f_{0k}\frac{\partial g^{i0}}{\partial x_k}-\frac{\partial(g^{0k}f_{i0})}{\partial x_k}=0.$$

Hier kann im ersten Glied wieder $\sqrt{g}g^{00}g^{11}$ durch -1 ersetzt werden, da es $\frac{\partial f_{i0}}{\partial x_0}$ $\left(\text{also } \frac{\partial^2\varphi_0}{\partial x_i\partial x_0},\ \frac{\partial\varphi_0}{\partial x_0}\right)$ enthält; außerdem in den Gliedern, die g^{i0} enthalten, darf man φ für φ_0 und $\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}$ für f_{0k} schreiben. Analog dem Absatz 2 (auch die Vereinbarung bezüglich der *Summation nach griechischen und lateinischen Buchstaben* tritt wieder in Kraft!) folgt daraus:

$$\frac{\partial f^{i\alpha}}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial(\sqrt{g}g^{00}g^{11})}{\partial t}+g^{i0}\frac{\partial f^{0\alpha}}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\frac{\partial g^{i0}}{\partial x_k}$$
$$+\frac{\partial\left(g^{0k}\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)}{\partial x_k}=0$$

und hier kann man nach (4) für $\frac{\partial f^{0\alpha}}{\partial x_\alpha}$ einfach ϱ setzen (da der Unterschied von der Größenordnung ε in dem mit g^{i0} multipliziertem Gliede zu vernachlässigen ist). Dann nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$\frac{\partial f^{i\alpha}}{\partial x_\alpha}=-\varrho g^{i0}+\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\frac{\partial g^{i0}}{\partial x_k}-\frac{\partial\left(g^{0k}\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)}{\partial x_k}+\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial(\sqrt{g}g^{00}g^{11})}{\partial t}.$$

Wir formen noch das dritte Glied durch partielle Differentiation so um:

$$-\frac{\partial\left(g^{0k}\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)}{\partial x_k}=-g^{0k}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\right)-\frac{\partial g^{0k}}{\partial x_k}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}$$
$$=-\frac{\partial}{\partial x_i}\left(g^{0k}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\right)+\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\frac{\partial g^{ik}}{\partial x_i}-\frac{\partial g^{0k}}{\partial x_k}\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}.$$

Dann lautet die Gleichung:

$$\frac{\partial f^{ia}}{\partial x_a} = -\varrho g^{i0} + \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}\left(\frac{\partial g^{i0}}{\partial x_k} + \frac{\partial g^{0k}}{\partial x_i}\right) - \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\left(\frac{\partial g^{0k}}{\partial x_k}\right) - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(g^{0k}\frac{\partial \varphi}{\partial x_k}\right) + \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\frac{\partial(\sqrt{q}\, g^{00} g^{11})}{\partial t}.$$

Für die „speziellen" Gravitationsfelder ist nun (vgl. § 3) $-g^{i0}$ die Geschwindigkeit einer Stelle des gegenüber einem Galileischen Bezugsraum ungleichförmig (allgemein wie ein Kontinuum) bewegten Systems. Für „wirkliche" Gravitationsfelder spielt $-g^{i0}$ eine ähnliche Rolle. Um dies zu betonen, setzen wir:

$$(5)\qquad \begin{cases} -g^{i0} = u^i, \quad g^{i0} = u_i \\ \text{und analog dem „Verzerrungstensor":} \\ u_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g^{i0}}{\partial x_k} + \frac{\partial g^{k0}}{\partial x_i}\right). \end{cases}$$

Außerdem führen wir wieder nach (3) das rein elektrostatische Feld E^i ein und setzen (analog der „Leistung"):

$$(5^*)\qquad L = -(E_k u^k).$$

Dann nehmen unsere Gleichungen entgültig folgende Form an ($i = 1, 2, 3$):

$$(6)\qquad \boxed{\frac{\partial f^{ia}}{\partial x_a} = s^i = \varrho u^i + (2E^k u_k{}^i - E^i u_k{}^k) - \frac{\partial L}{\partial x_i} - E^i \frac{\partial(\sqrt{g}\, g^{00} g^{11})}{\partial t}.}\ ^{1})$$

4. In (4) und (6) sind wir zu den gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen des gravitationslosen Raumes (spezielle Relativitätstheorie) angelangt. *Es erscheint aber ein „Strom"*; ebenso tritt zu der ursprünglichen Elektrizitätsdichte ϱ der ruhenden Elektrizität ein Zusatzglied hinzu. Alle Zusatzglieder sind

---

1) Machen wir die vereinfachende Annahme (2) nicht, so ist nur das letzte Glied („Induktionsglied") durch

$$-E^i \frac{\partial(\sqrt{g}\, g^{ii} g^{00})}{\partial t} + E_k \frac{\partial g^{ik}}{\partial t}$$

zu ersetzen, wobei nach k summiert wird, nach i aber nicht und $k \neq i$ ist.

Produkte aus einem Gravitationsgliede und einem rein elektrostatischem Faktor; sie werden also *durch das Gravitationsfeld bei Anwesenheit von Ladungen hervorgerufen.* Es sei noch ausdrücklich bemerkt, daß *rechts lauter bekannte Glieder* stehen: denn das äußere Gravitationsfeld ist gegeben und das rein elektrostatische Feld bestimmt sich aus ϱ durch das bekannte Integral; *die Unbekannten* $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ *stehen nur links.* Auf Grund der schiefen Symmetrie des Feldes genügt der „Gravitationsstrom" s^i der Kontinuitätsgleichung ($\alpha = 0, 1, 2, 3$):

$$\frac{\partial s^\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 .$$

Daß diese Gleichung tatsächlich identisch erfüllt ist, wenn ϱ von der Zeit unabhängig ist, werden wir am Ende des § 2 direkt durch Rechnung verifizieren. Jetzt interessiert uns nur, daß auf Grund dieser Gleichung die bekannte Normierung der Potentiale möglich ist. Das liefert dann die Wellengleichung und wir haben somit den Anschluß an die gewöhnliche Elektrodynamik. Wir können die Lösung durch retardierte Potentiale bewerkstelligen. Unsere Erwartung ist bestätigt: *im veränderlichen Gravitationsfeld strahlt die ruhende Elektrizität* in der Tat, und *im stationären ist sie mit Magnetfeld umgeben.*

5. Bevor wir die Gleichungen (4) und (6) allgemein diskutieren, nehmen wir an, daß das Gravitationsfeld das veränderliche Gravitationsfeld des § 1 ist. Sehen wir vom elektrostatischen Feld des elektrischen Partikelchens, das wir jetzt betrachten wollen, ab, so tritt als der durch die Gravitationswelle hervorgerufene die elektromagnetische Welle sendende Strom

$$\varrho u^i = - \varrho g^{0i}$$

auf. Das Vektorpotential ist

$$\varphi^i = - \int \frac{\varrho (g^{0i}) t - r}{r} d V .$$

Nach den Formeln (9*) § 1 ist dieser Strom von der Größe

$$\varrho \varepsilon \nu \frac{\sin \nu (t - \bar{r})}{\bar{r}}$$

($\bar{r}$ ist der Abstand vom Gravitationssender) und ist radial in bezug auf den Nullpunkt gerichtet. Die Vermutung über das Verhalten des ruhenden Elektrons im veränderlichen Gravitationsfelde ist damit bestätigt: das Elektron strahlt.

6. Wir gehen nun über zur allgemeinen Diskussion der Formel (6). Der erste Bestandteil des Stromes

$$\varrho u^i$$

ist in Rücksicht auf die Analogie mit „speziellen" Gravitationsfeldern (§ 3), wo u^i tatsächlich eine Geschwindigkeit ist, passend als „*Konvektionsstrom*" zu bezeichnen. Im zweiten Bestandteil

$$\frac{1}{2} E^k u_k^i - E^i u_k^k$$

treten die Größen u_{ik} und u_k^k auf, die analog dem Verzerrungstensor und der Volumdilatation sind und sich bei „speziellen" Gravitationsfeldern mit diesen decken (§ 3). Dieser Teil wäre also als „*Verzerrungsstrom*" anzureden. Für den Spezialfall, daß die „Schiebungen" u_i^k $(i \neq k)$ verschwinden und nur „Dilatationen" u_i^i vorhanden sind, hat der „Verzerrungsstrom" die Komponenten:

$$E^1(u_1^1 - u_2^2 - u_3^3), \quad E^2(u_2^2 - u_1^1 - u_3^3), \quad E^3(u_3^3 - u_1^1 - u_2^2).$$

Wenn noch spezieller nur eine „Dilatation" in der Richtung x_1 stattfindet:

$$E^1 u_1^1, \quad -E^2 u_1^1, \quad -E^3 u_1^1,$$

und wenn nur $E^1 \neq 0$ ist: $E^1 u_1^1, 0, 0$, was plausibel ist. Ist etwa nur die „Schiebung" u_1^2 vorhanden, so hat der „Verzerrungsstrom" die Komponenten:

$$2E^2 u_1^2, \quad 2E^1 u_1^2, \quad 0.$$

Der dritte Bestandteil ist der Gradient von $L = -(E_k u^k)$. Für „spezielle" Gravitationsfelder wäre dies nun die Leistung des elektrostatischen Feldes im Galileischen System. Diesen Teil würde man deshalb als „*Leistungsstrom*" bezeichnen. Er „fließt" von den Stellen, wo ein Überschuß an Leistung vorhanden ist, zu den Stellen, wo ein Mangel herrscht. Das letzte Glied ist endlich offenbar ein Induktionsglied, ein

„masseninduzierter Strom“. Er folgt dem rein elektrostatischen Felde. Dieses Glied besagt, daß hinreichend intensive Massenschwingungen einen elektrischen Strom in dem Sinne induzieren, daß die *ruhende Elektrizität durch ein magnetisches Wechselfeld umgeben wird.*

Über alle Bestandteile wäre noch folgendes zu sagen. Der „Konvektionsstrom“ ist nur dort vorhanden, wo die Ladungsdichte ϱ sitzt. Die anderen Bestandteile erscheinen dagegen (bei vorhandener Elektrizität) über den ganzen Raum verteilt, *etwa analog dem Maxwellschen Verschiebungsstrom.* Wie etwa die ponderomotorische Kraft des elektromagnetischen Feldes als ein Produkt eines vom Felde und eines vom Probekörperchen abhängigen Faktors sich zusammensetzt so sind auch diese Bestandteile Produkte aus einem Faktor, der vom rein elektrostatischen Felde, und einem Faktor, der vom Gravitationsfelde abhängig ist. Sie verschwinden also, wenn entweder keine Ladungen oder kein Gravitationsfeld vorhanden ist.

Diskutieren wir ferner einzelne Glieder je nach dem Charakter des (schwachen) Gravitationsfeldes. Ist dieses *statisch*, so ist $u^i = -g^{0i} = 0$ und $\sqrt{g}\, g^{00} g^{11}$ ist von der Zeit unabhängig, so daß *alle Stromglieder verschwinden.* Im statischen Gravitationsfeld treten also *keinerlei Stromoffekte* auf. Ist das Gravitationsfeld *stationär*, so ist $u^i = -g^{0i} \neq 0$, aber die Gravitationspotentiale sind von der Zeit unabhängig. Im stationären Gravitationsfeld *fehlt also das Induktionsglied* und *der Strom ist stationär.* Was die zusätzliche Ladungsdichte (4) anbetrifft, so ist sie auch im statischen Felde vorhanden (§ 3).

7. Wir wollen noch die einzelnen Stromarten für das veränderliche Feld des § 1 berechnen. Den „Konvektionsstrom“ haben wir bereits in 5. angegeben. Der „Verzerrungsstrom“ besteht in der Wellenzone des Gravitationssenders aus zwei Teilen (r bezeichne jetzt den Abstand des Aufpunktes von dem im Ursprung sich befindenden Gravitationssender, E^r die Radialkomponente des statischen Feldes).

Der erste Bestandteil von der Größe

$$E\, \varepsilon\, \nu^2\, \frac{\cos \nu (t - r)}{r}$$

folgt dem rein elektrostatischen Felde. Der zweite Bestandteil von der Größe

$$-2E^r \varepsilon \nu^2 \frac{\cos \nu(t-r)}{r}$$

ist wieder radial gerichtet.

Ferner ist der „Leistungsstrom" (in der Gravitationswellenzone)

$$-\frac{\partial L}{\partial x_i} = E^r \varepsilon \nu^2 \frac{\cos \nu(t-r)}{r} \frac{x_i}{r} - \frac{\partial E^r}{\partial x_i} \varepsilon \nu \frac{\sin \nu(t-r)}{r}.$$

Der zweite Bestandteil ist in der Wellenzone der elektromagnetischen Welle gegen den ersten zu vernachlässigen. Der erste ist von der Größe

$$E^r \varepsilon \nu^2 \frac{\cos \nu(t-r)}{r}$$

wieder radial gerichtet; er hebt einen Teil des „Verzerrungsstromes" auf. Schließlich berechnen wir noch das „Induktionsglied". Aus den Formeln (7), (8) § 1 folgt für dieses:

$$-E^i \frac{(\partial \sqrt{g}\, g^{00} g^{11})}{\partial t} = -E^i \varepsilon \nu^2 \frac{\cos \nu(t-r)}{r}.$$

Es hebt einen weiteren Teil des „Verzerrungsstromes" auf.

8. Wir schließen diesen Paragraphen mit der *direkten rechnerischen Verifikation der Kontinuitätsgleichung*. Diese lautet:

$$\frac{\partial s^\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \qquad (\alpha = 0, 1, 2, 3),$$

wo s^α durch die Gleichungen (4) und (6) § 2 gegeben sind.

Berechnen wir einzeln $\frac{\partial s^0}{\partial t}$ und die Summe $\frac{\partial s^i}{\partial x_i}$ $(i = 1, 2, 3)$, so zerstören sich zunächst zwei Zeitglieder der beiden Ausdrücke. Außerdem fallen wegen $\frac{\partial E^i}{\partial x_i} = \varrho$ noch vier Glieder weg. Ferner ist (nach i, k zu summieren!)

$$-\Delta L = \Delta E^k v_k + 2 \frac{\partial E^k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + E^k \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_i}.$$

Infolge $\frac{\partial E^k}{\partial x_i} = \frac{\partial E^i}{\partial x_k}$ ist das zweite Glied

$$-2\frac{\partial E^k}{\partial x_i} u_k{}^i,$$

wodurch zwei weitere Glieder aufgehoben werden. Das letzte Glied kann man aber so transformieren:

$$E^k \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial u_k}{\partial x_i} = 2E^k \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_i} - E^k \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial u_i}{\partial x_k}$$

$$= -2E^k \frac{\partial u_k{}^i}{\partial x_i} + E^i \frac{\partial u_k{}^k}{\partial x_i}.$$

Es reduziert sich schließlich alles zu

$$u_i \Delta E^i + u^i \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} = 0.$$

Es ist aber

$$\Delta E^i = -\frac{\partial}{\partial x_i}\Delta\varphi = \frac{\partial \varrho}{\partial x_i}, \quad u_i \Delta E^i = -u^i \frac{\partial \varrho}{\partial x_i},$$

wodurch die Kontinuitätsgleichung tatsächlich identisch erfüllt ist.

§ 3. Das elektromagnetische Feld der ruhenden Elektrizität in stationären und „speziellen" Gravitationsfeldern.

1. Als Beispiel eines „wirklichen" stationären Gravitationsfeldes nehmen wir das von J. Lense und H. Thirring[1]) berechnete Feld des rotierenden kugelförmigen Massenkernes. Ist l der Radius der Kugel, ω die Winkelgeschwindigkeit, m der „Gravitationsradius", und setzen wir zur Abkürzung:

$$\varepsilon = {}^4/_5\, m l^2 \omega,$$

so haben die g^{ik} in hinreichender Entfernung von der Kugel folgende Werte:

---

1) Physik. Zeitschr. 19. 1918. S. 158. Das von M. v. Laue u. W. Pauli bemerkte Versehen (siehe: H. Thirring, Phys. Zeitschr. 22. 1921. S. 29) ist hier ohne Einfluß.

$$g^{01} = -\varepsilon\frac{x_2}{r^3}, \quad g^{02} = \varepsilon\frac{x_1}{r^3}, \quad g^{03} = 0,$$

$$g^{00} = 1 + \frac{2m}{r},$$

$$g^{11} = g^{22} = g^{33} = -\left(1 - \frac{2m}{r}\right).$$

Die Voraussetzung (9) § 1 ist also erfüllt. Berechnen wir die einzelnen *Stromarten, die die ruhende Elektrizität in diesem Felde darstellt.* Es ist:

$$u^1 = -g^{01} = \varepsilon\frac{x_2}{r^3}, \quad u^2 = -g^{02} = -\varepsilon\frac{x_1}{r^3}, \quad u^3 = 0.$$

Der „Konvektionsstrom" ist also in der Äquatorebene von der Größe

$$\varrho\frac{\varepsilon}{r^3} = \frac{4}{5}\varrho\, m\,\omega\frac{l^2}{r^3}$$

und ist *entgegengesetzt der Rotation der Kugel gerichtet* (wie nach dem Relativitätsgedanken zu erwarten ist). *Rotiert also eine hinreichend massive Kugel hinreichend schnell innerhalb eines elektrisch geladenen Ringes, so ist dieser mit einem Magnetfeld umgeben und zwar in der Art, als ob er entgegengesetzt um die Massenkugel rotieren würde* (das Rowlandsche Experiment).

Die „Volumdilatation" $u_k{}^k$ verschwindet.

Der „Verzerrungsstrom" setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Der eine von der Größe

$$\frac{3\varepsilon}{r^3}E^r \sin\vartheta \qquad (\vartheta \text{ ist Poldistanz})$$

im Sinne der Kugelrotation, der andere von der Größe

$$\frac{3\varepsilon}{r^3}[\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{E}]_z$$

radial (dieser Teil wird durch einen Teil des „Leistungsstromes" wieder aufgehoben). Endlich kann man unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{\partial E^i}{\partial x_k} = \frac{\partial E^k}{\partial x_i}$$

den Komponenten des „Leistungsstromes“ eine Form geben, aus welcher man ersieht, daß dieser in drei Bestandteile zerfällt. Der erste Teil ist entgegengesetzt dem zweiten Bestandteil des „Verzerrungsstromes“ und hebt diesen auf. Der zweite Bestandteil hat die Grösse

$$\frac{s}{r^3}\sqrt{(E^1)^2+(E^2)^2}=\frac{s}{r^3}E\sin\vartheta \qquad (\vartheta=\text{Poldistanz für } \mathfrak{E})$$

und ist entgegengesetzt der positiven Normale (im Sinne der positiver Drehung) der Projektion von E auf die x_1, x_2-Ebene gerichtet. Es tritt hinzu noch der Ausdruck, den man symbolisch so schreiben kann:

$$\frac{s}{r^3}\left(x_1\frac{\partial}{\partial x_2}-x_2\frac{\partial}{\partial x_1}\right)E^i,$$

dessen Sinn nicht so klar zu deuten ist (vgl. Absatz 3).

2. Wir gehen nun zu *„speziellen“ Gravitationsfeldern* über, die dadurch entstehen, daß das Bezugssystem relativ zu einem Galileischen eine beliebige Bewegung (im allgemeinen in der Art eines kontinuierlich ausgebreiteten Mediums) ausführt. Was nun die gleichförmige Translation anbetrifft, so kann man immer, das System noch als ruhend betrachtend, „Normalkoordinatensysteme“ einführen. Es gilt also bei passender Raumzeitmessung (wie aus der speziellen Relativitätstheorie bekannt) auf dem bewegten System die gewöhnliche Elektrostatik: die ruhende Elektrizität erzeugt nur das gewöhnliche elektrostatische Feld.

Setzen wir nun in der Fundamentalform der speziellen Relativitätstheorie allgemein

$$dx_i=dx_i'+u^i\,dt \qquad (i=1,2,3),$$

wo $u^i(x_1, x_2, x_3, t)$ eine beliebige Funktion der bezeichneten Variablen ist, setzen wir also voraus, daß das Bezugssystem sich allgemein wie ein Kontinuum bewegt, so nimmt die metrische Fundamentalform (wenn man die Akzente wieder wegläßt) die Gestalt an:

$$(1-|u|^2)\,dt^2-2u^1\,dx_1\,dt-2u^2\,dx_2\,dt-2u^3\,dx_3\,dt \\ -(dx_1^2+dx_2^2+dx_3^2),$$

so daß die Bedingung (9) § 1 erfüllt ist. Hier ist

$$-g^{0i} = u^i,$$

also tatsächlich u^i eine Geschwindigkeit, v_{ik} der Verzerrungstensor (v_i^k Volumdilatation) und die Bezeichnungen der Stromarten in § 2 können buchstäblich genommen werden. Der Verzerrungsstrom fehlt z. B., wenn das System sich wie ein starres bewegt, und tritt erst in einem als Kontinuum bewegten Bezugssystem auf. Das Induktionsglied verschwindet hier ganz allgemein (z. B. auch in einem pendelnden System-„Schaukel"). Wendet man die Ergebnisse des § 2 an, so gewinnt man die Grundlage für *die Elektrostatik auf beliebig (nicht zu schnell) bewegten Bezugssystemen* (wozu die Maxwellsche Theorie keine Anhaltspunkte gibt).[1])

3. Als Beispiel des „speziellen" Feldes sei noch das (um die x_3-Achse) rotierende System behandelt. Der metrischen Fundamentalform auf einem solchen System geben wir die Gestalt (ω = Winkelgeschwindigkeit, $r^2 = x_1^2 + x_2^2$):

$$(1 - r^2\omega^2)\,dt^2 + 2x_2\,\omega\,dx_1\,dt - 2x_1\,\omega\,dx_2\,dt - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2),$$

und hier lassen sich auch durch keine künstliche Raumzeitmessung die gemischten Glieder simultan für alle Raumzeitpunkte zum Verschwinden bringen.[2]) Die Voraussetzung (9) § 1 ist auch hier erfüllt. Es ist:

$$u^1 = -g^{01} = -x_2\,\omega, \quad u^2 = -g^{02} = x_1\,\omega, \quad u^3 = 0.$$

Der Verzerrungstensor verschwindet identisch. Als Konvektionsstrom tritt auf der Strom

$$\varrho\, r\, \omega$$

im Sinne der Rotation. Es sagt dies aus, daß *ein rotierender geladener Ring* (das Rowlandsche Experiment) *auch für den mitbewegten Beobachter mit Magnetfeld umgeben ist*, was vom

---

1) Auf derartige Probleme möchte ich noch zurückkommen.
2) Vgl. F. Kottler, Phys. Zeitschr. 22. S. 274. 1921.

alten Standpunkt selbstverständlich ist, da ja der Ring absolut (gegen Äther) rotiert. Es tritt aber außerdem noch „Leistungsstrom“ auf, der sich aus zwei Bestandteilen zusammensetzt. Der erste Bestandteil von der Größe:

$$\omega \sqrt{(E^1)^2 + (E^2)^2} = \omega E \sin \vartheta$$

hat die Richtung der positiven Normale der Projektion von E auf x_1, x_2-Ebene. Der zweite ist wegen $\frac{\partial E^i}{\partial x_k} = \frac{\partial E^k}{\partial x_i}$,

$$\omega \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) E^i \qquad \text{(vgl. Absatz 2).}$$

Nehmen wir im rotierenden System als Beispiel eine ruhende homogen geladene Kugel, so ist (bei $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$): $E^i = \frac{e}{4\pi r^3} x_i$ außerhalb und $= \frac{1}{3} \varrho x_i$ innerhalb der Kugel, und die Rechnung zeigt, daß *der Leistungsstrom identisch verschwindet*, so daß die ruhende geladene Kugel nur einen Konvektionsstrom darstellt. Im allgemeinen ist aber seine Existenz notwendigerweise durch die Kontinuität des Stromes bedingt, was in § 2, 8. allgemein nachgeprüft wurde. Die zusätzliche Ladung verschwindet nämlich nach (4) § 2 für spezielle Gravitationsfelder[1]), so daß als Ladung $\varrho(x_1, x_2, x_3)$ zu nehmen ist. Im System, wo die Rotation stattfindet, ist die Ladungsdichte $\bar{\varrho}$ eine Funktion von $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, t$ und die Kontinuitätsgleichung lautet dort

$$\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \bar{x}_1} \cdot \frac{d\bar{x}_1}{dt} + \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \bar{x}_2} \frac{d\bar{x}_2}{dt} = 0.$$

Unter Benutzung der Beziehung

$$\omega \left(x_1 \frac{\partial \varrho}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial \varrho}{\partial x_1} \right) = \omega \left(\bar{x}_1 \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \bar{x}_2} - \bar{x}_2 \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \bar{x}_1} \right) = - \frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial t}$$

---

1) Dagegen ist sie bei wirklichen Feldern auch im statischen Falle vorhanden, z. B. für das kugelsymmetrische Feld ist (bei konformeuklidischer Gestalt des Linienelementes):

$$s^0 = \varrho + (1 + \sqrt{g}\, g^{00} g^{11}) \varrho + E^k \frac{\partial (\sqrt{g}\, g^{00} g^{11})}{\partial x_k}$$

$$= \varrho \left(1 - \frac{2m}{r} \right) + \frac{2m}{r^3} E^r .$$

sieht man ein, daß der „Konvektionsstrom“ allein im rotierenden System der Kontinuitätsgleichung nicht genügt, außer wenn $\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial t} = 0$ ist, wie oben im Falle der geladenen Kugel.

Nachtrag.

Erst nach der Abfassung der vorliegenden Arbeit habe ich mich mit den Ausführungen des Hrn. G. Mie auf dem Nauheimer Naturforschertag näher bekannt gemacht (Phys. Zeitschr. 21. S. 651. 1920). Soweit meine Arbeit mit dieser tiefgehenden Untersuchung Berührungspunkte hat, scheinen mir die Resultate im Einklang zu sein; ich möchte aber die bevorstehende ausführliche Publikation jener Untersuchung (in diesen Annalen) abwarten. Im übrigen gedenke ich demnächst an anderer Stelle in aller Allgemeinheit die Elektrodynamik im schwachen Gravitationsfelde zu behandeln. Dort werden die hier erhaltenen Resultate verallgemeinert und die Maxwellschen Gleichungen auf eine neue Form gebracht, die eine weitere Übersicht gestattet. Man ersieht aus dieser Form, daß (auch im allgemeinen Falle der Elektro*dynamik*) die eingeführten Strom und Ladung als „Polarisations“- und „Magnetisierungsstrom“ (bzw. Ladung; im Sinne von H. A. Lorentz) im gravitationsfreien Vakuum sich auffassen lassen.

(Eingegangen 28. Juli 1921.)

3. *Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes; von M. Sende und H. Simon.*

(Auszug aus den Dresdener Dissertationen II. 1917 u. VII. 1920.)

In seinem gleichbenannten Vortrag auf der 86. Naturforscherversammlung in Nauheim berichtete Hr. Geheimrat Hallwachs[1]) zusammenfassend auch über die von uns ausgeführten, von ihm angeregten Arbeiten. Die vorliegende Veröffentlichung ist die daselbst angekündigte ausführlichere Darstellung und ein Auszug unserer Dresdener Dissertationen.

Durch die Entwicklung der Lichtelektrizität zieht sich als eine der Hauptfragen die, ob das Licht primär lediglich das Metall oder auch das in demselben enthaltene Gas beeinflußt. Falls die beobachtete Lichtelektrizität die Resultierende aus einer Metall- und Gaskomponente ist, so war zu entscheiden, welcher Anteil vom vorhandenen Gas stammt und welchen Anteil das reine gasfreie Metall liefert. Der zur Lösung dieser Frage einzuschlagende Weg ist im Prinzip einfach: Man braucht das Metall nur von allem Gas zu befreien und dann dieses gasfreie Metall lichtelektrisch zu untersuchen. So einfach scheinbar das Ziel, so schwierig war es, einwandfreie und durchsichtige Versuchsbedingungen zu schaffen und die bei der erstrebten Gasbefreiung auftretenden Fehlerquellen zu beseitigen, die sich der zu beobachtenden Lichtelektrizität des gasfrei gemachten Metalles überlagerten und leicht zu Unsicherheiten und Fehlschlüssen führten. Die ungenügende Erkennung und Ausschaltung der auftretenden Fehlerquellen erklärt die widersprechenden Ergebnisse der Anfangsversuche[2]), welche

1) W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. **21.** S. 562. 1920.

2) A. Stoletow, Compt. rend. **107.** S. 91. 1888; J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **41.** S. 166–176; F. Breisig, Dissert. Bonn 1891. Beibl. **17.** S. 60. 1893; T. Wulf, Ann. d. Phys. **9.** S. 946–963. 1902; W. M. Varley, Proc. Roy. Soz. **72.** S. 11. 1903; Phil. Trans. **202.** S. 439. 1904; vgl. auch E. v. Schweidler, Lichtelektrische Erscheinungen. Jahrb. Radioakt. **1.** S. 373. 1904.

zunächst die Vorstellung, daß auch die in einem Metall absorbierten Gasmoleküle sich lichtelektrisch unmittelbar betätigen, nicht bestärkt hatten. Andererseits förderten dann die Erscheinungen der lichtelektrischen Ermüdung Tatsachen, welche auf das Bestehen einer Mitwirkung der Gase hindrängten.[1]) Versuche von Ullmann[2]) und von Paech[3]) zeigten darauf, daß ein Einfluß der Gase klar heraustritt, wenn das Metall durch Auspumpen von einem Teil des absorbierten Gases befreit und dann anderes Gas an seine Stelle gebracht wird. Ferner hatte insbesondere Lenard in einer Reihe von Arbeiten[4]) gezeigt, daß auch Gase der lichtelektrischen Wirkung unterliegen. Auch gelegentlich der Untersuchungen über die selektive lichtelektrische Wirkung war man auf den Einfluß der Gase gestoßen, sowie bei einer Reihe weiterer besonderer Erscheinungen (vgl. W. Hallwachs, Lichtelektr. § 34, 45), so daß sich die Überzeugung eines unmittelbaren Einflusses des absorbierten Gases allgemein befestigte.[5]) Bei Kalium ließ sich dieser Einfluß auch bereits sicher feststellen. Bei weitgehendstem Wegbringen des hier in besonders großer Menge absorbierten Gases wurde die Lichtelektrizität des Kaliums klein.[6]) Hinsichtlich der gewöhnlichen Metalle war aber die Frage, ob das von ihnen, im Vergleiche mit Kalium nur in geringer Menge absorbierte Gas die Lichtelektrizität unmittelbar beeinflußt, zurzeit noch nicht entschieden. Speziellere Versuche darüber hatten zunächst Küstner[7]) und Fredenhagen[8]) ausgeführt. Bei diesen am Zink vorgenommenen Versuchen war die Entgasung durch Schaben im leeren Raume versucht worden mit dem Ergebnis, daß nach fortgesetztem Schaben sich die Lichtelektrizität des Zink im wesentlichen zum Verschwinden bringen ließ.

---

1) W. Hallwachs, Lichtelektrizität § 33.

2) E. Ullmann, Ann. d. Phys. **32.** S. 1—48. 1910.

3) G. Paech, Dissert. Dresden 1913.

4) Ein Referat darüber C. Ramsauer, D. Phys. Ges. **18.** S. 899. 1911.

5) R. Pohl u. P. Pringsheim, Physik. Zeitschr. **14.** S. 1112 bis 1114. 1913; W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **14.** S. 1114. 1913.

6) G. Wiedmann u. W. Hallwachs, D. Physik. Ges. **16.** S. 107. 1914; G. Wiedmann, D. Physik. Ges. **17.** S. 343. 1915; **18.** S. 333. 1916.

7) H. Küstner, Physik. Zeitschr. **15.** S. 68—75. 1914.

8) K. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. **15.** S. 65—68. 1914.

Da das Kalium lichtelektrisch recht verwickelte Verhältnisse zeigt und Versuche mit ihm besondere experimentelle Schwierigkeiten aufweisen, beim Zn aber Zweifel bestehen über die Art und Weise der Wirkung des Schabevorganges, hatten die erwähnten Versuche noch keine überall vollkommen durchschlagende Überzeugungskraft bewiesen. Eine solche ließ sich aber der Vermutung nach durch Versuche mit im Vakuum geglühtem Platin erzielen. Versuchsergebnisse des Hrn. Lenard[1]) hatten nun im Verein mit anderen die Auffassung angeregt, daß die Gase bei der an Metallen beobachteten Lichtelektrizität eine doppelte Rolle spielen[2]), und zwar daß die Wirkung der aufgelagerten Gase von derjenigen der aufgenommenen Gase zu unterscheiden sei. Die Theorie, daß die aufgelagerte Gasschicht wegen Elektronenabsorption die Lichtelektrizität vermindert, aufgenommenes Gas die Lichtelektrizität aber fördert, führte zu der Anschauung, daß beim Entgasen durch Glühen, wo zuerst die adhärierende Schicht, später das absorbierte Gas weggeht, mit fortschreitender Entgasung die Lichtelektrizität über ein Maximum laufen muß. Die Existenz dieses Höchstwertes der Lichtelektrizität für geglühtes Platin nachzuweisen, gelang im hiesigen Institut Hrn. Kober.[3]) Auch Hr. Stumpf[4]) beobachtete bei Pd und Wasserstoff Andeutungen eines Maximums. Beide kamen zu dem Ergebnis, daß Glühen zunächst die Lichtelektrizität steigert, daß man aber schließlich, namentlich bei sehr starkem Glühen, einen Höchstwert überschreitend zu geringeren Empfindlichkeiten gelangt, bei Kober in einer Versuchsreihe bis auf etwa den 4. Teil des Maximums. Hr. Kober beobachtete auch, daß nach Aufhören des Glühens diesseits des Maximums die Empfindlichkeit infolge erneuter Gasaufnahme abnimmt, bei starkem Glühen jenseits des Maximums erreichte er aber auch den Zustand, bei welchem nach Aufhören des Glühens die Empfindlichkeit zuerst zunimmt.

Nachdem Hr. Kober bei Ypern gefallen war, hat der eine von uns (M. Sende) die Versuche auf Anregung von Hrn. Geheimrat Hallwachs aufgenommen und zunächst die von

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12.** S. 490. 1913.
2) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **21.** S. 561. 1920.
3) Vgl. W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **16.** S. 95. 1915.
4) F. Stumpf, D. Physik. Ges. **16.** S. 989. 1914.

Kober beobachtete Erscheinung neuerdings zur Darstellung gebracht. Die unmittelbare Deutung der Versuche unterlag aber wie bisher der Schwierigkeit, daß man häufig nicht wußte, was unmittelbar lichtelektrisch und was durch die mitspielenden mannigfachen Fehlerquellen bedingt wurde. Durch das Glühen mußte nämlich einerseits zunächst Leitfähigkeit des Gasraumes in der Versuchszelle eintreten, andererseits konnten die umgebenden Körper durch die beim Glühen auftretende Wärme zur Gasabgabe veranlaßt werden, und drittens konnten Thermionen störende Wandladungen bewirken. Um hier Sicherheit zu schaffen und die Einwirkung aller Fehlerquellen festzustellen, kam eine zweite, eine im Innern der lichtelektrischen Zelle befindliche Vergleichselektrode zur Anwendung, welche ungeglüht blieb und der geglühten Versuchselektrode in Form und Lage gleich war. Konnte man dazu gelangen, daß diese Prüfelektrode in ihrer Lichtelektrizität durch den Glühprozeß nicht verändert wurde, so war die Ausschaltung aller Fehlerquellen erfolgt und das Vorhandensein einwandfreier Versuchsbedingungen bewiesen.

Hierzu diente folgende Versuchsanordnung: Die lichtelektrische Versuchszelle war gegenüber der Koberschen schon etwas vergrößert und bestand aus zwei Teilen, welche durch einen Schliff ineinander gefügt werden konnten. Die eine Hälfte trug an 4 je 1 mm starken Platineinschmelzungen 230 mm lange und 2 mm starke Kupferzuleitungen für die beiden lotrecht gestellten Platinelektroden von je 1 mm Breite, 25 mm Länge und 0,01 mm Dicke. Die andere Hälfte der Zelle war zu einer Kugel von 50 mm Halbmesser ausgeblasen, in deren Mitte — der Ebene der beiden Platinfolien parallel — ein Platindrahtnetz von 30 mm Durchmesser stand. Dieses war mit dem einen Quadrantenpaare eines Hallwachsschen Elektrometers — das andere Paar war geerdet — unter Umhüllung der Leitung mit geerdeten Schutzkästen verbunden und ließ sich durch einen Schlüssel erden. Ein Ansatzrohr der Kugel führte nach der Gaedeschen Molekularpumpe, ein zweites, mit einem Quarzfenster abgeschlossenes, diente der ultravioletten Bestrahlung. Der Abstand der beiden, 14,5 mm voneinander entfernten Platinfolien vom Netz betrug 8 mm. Beide Folien konnten einzeln unter Messung des Stromes galvanisch geglüht werden, und es lagen an ihnen während

der lichtelektrischen Messung — 240 Volt. Unmittelbar vor dem Quarzfenster war eine Blendvorrichtung angebracht, welche scharf jede Folie für sich ultraviolett zu bestrahlen gestattete. Als ultraviolette Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe von Heräus zu 110 Volt, deren konstante Strahlung durch Messung von Stromstärke und Spannung geprüft wurde und deren Licht aus 60 cm Entfernung durch die Blenden und das Quarzfenster auf die Folien fiel. Der Elektrometerspiegel war von der Skala am Beobachtungsfernrohr 94 cm entfernt. Eine Gaedesche Molekularpumpe mit Kapselpumpe als Vorpumpe arbeitete während der ganzen Dauer des Versuches ohne Unterbrechung. Zur Messung der Gasleere diente ein Mc. Leodsches Manometer. (Bei den ersten Versuchen setzte eine Kapazität die Elektrometerempfindlichkeit auf den 10. Teil herab.)

Zunächst wurde mit Hilfe des Mc Leod das Fortschreiten der Entgasung durch das Glühen quantitativ verfolgt. Die Trommelpumpe des Hrn. Kober, in dessen Anordnung ein Mc Leod noch fehlte, konnte während des Glühens der 5 mm breiten Platinfolie nur eine Gasleere von $1{,}4 \times 10^{-3}$ mm Hg aufrechterhalten und brauchte nach Abstellen des Glühstromes 5 Minuten, um den Anfangswert von 7×10^{-6} mm Hg wieder zu erreichen. Die Trommelpumpe wurde deshalb durch die schneller wirkende Molekularpumpe ersetzt und die Folie auf 1 mm Breite verschmälert. Jetzt war nach Abstellen des Glühstromes nur noch 1 Min. erforderlich, um wieder gute Gasleere zu erhalten. Nach dieser Orientierung über die Druckverhältnisse wurden die Koberschen Ergebnisse bestätigt und nach dem Unempfindlichwerden der Folie das Maximum durch geeignete Gaszufuhr auch von rückwärts her durchlaufen, so daß sich der Einwand widerlegte, daß das beobachtete Maximum der Lichtelektrizität durch besonderes Verhalten des Gasdruckes im Glühraum hervorgerufen sein könnte und etwa durch Fehler der Gasleere vorgetäuscht worden wäre. Um nun diesen grundlegenden Versuch gegen die möglichen Fehlerquellen — erhöhte Leitfähigkeit des Gasraumes beim Glühen, Gasabgabe der Umgebung durch Erwärmung, Wandladungen durch Thermionen — sicherzustellen, untersuchte man die zweite, ungeglüht bleibende Kontrollfolie während einer Glühversuchsreihe auf ihre Lichtelektrizität.

Die Ausführung geschah folgendermaßen:

Zunächst gelangte die lichtelektrische Empfindlichkeit der beiden neuen, noch ungeglühten Folien zur Messung, darauf wurde die eine Folie (die Versuchs- oder Glühfolie) 3 Minuten geglüht, während die andere (die Kontrollfolie) ungeglüht blieb. Abwechselnd bestimmte man nun an jeder Folie dreimal die lichtelektrische Empfindlichkeit und zwar fand die erste Messung an der Kontrollfolie unmittelbar nach Abstellen des Glühstromes der Glühfolie, die erste Messung an der Glühfolie 2 Minuten nach beendeter erster Kontrollfolienmessung statt. Die zweite Messung an der letzteren kam 2 Minuten nach beendeter erster Messung an der Glühfolie zur Ausführung usw., so daß zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Messungen Kontroll-Glüh-Kontrollfolie eine Pause von 2 Minuten liegt. Während dieser 2 Minuten langen Pause, sowie während des Glühens der Glühfolie war die ultraviolette Lichtquelle abgeblendet. Vor jeder lichtelektrischen Bestimmung schaltete man eine Messung der Gasleere mit dem Mc. Leod ein und prüfte die Beständigkeit der ultravioletten Lichtstrahlung der Quarzquecksilberlampe durch Beobachtung von Stromstärke und Spannung. Die zum Glühen der Versuchsfolie verwendeten Stromstärken lagen zwischen 1,2 und 2,1 Amp., von 1,8 Amp. an hatte man den Eindruck der Weißglut, bei 2,1 Amp. schmolz die Folie. Nach Abschluß dieser Einzelversuchsmessungen wurde die Glühfolie erneut 3 Minuten mit derselben Stromstärke geglüht, die Kontrollfolie aber stets ungeglüht gelassen und die Messungen an beiden Folien wie beschrieben wiederholt. Durch Fortsetzung dieses 3 Minuten langen Glühens der Glühfolie und durch darauffolgende Messung der lichtelektrischen Empfindlichkeiten beider Folien erhielt man zwei Hauptversuchsreihen, die eine für die Kontroll-, die andere für die Glühfolie. Gemessen wurde die Zeit, welche die Elektrometernadel zum Durchlaufen von 100 Skalenteilen brauchte.

Der Versuch verlief nun folgendermaßen. Glühte man in der Zelle nicht, so lieferten beide Folien konstante lichtelektrische Empfindlichkeiten. Glühte man jedoch die Glühfolie bei beginnender Weißglut (mit 1,8 Amp.) jedesmal 3 Minuten, während die Kontrollfolie ungeglüht blieb, so zeigte letztere keine konstante Empfindlichkeit mehr. Sie ergab vielmehr nach anfänglichem Anstieg eine ganz ähnlich verlaufende Ver-

suchsreihe wie die Glühfolie, d. h. beide wurden unempfindlich. Es trat also deutlich hervor, daß Fehlerquellen in Wirksamkeit waren, und zwar konnten einerseits durch das Glühen der Glühfolie die 14 mm entfernte Kontrollfolie wie auch die inneren Apparatteile erwärmt und zur Gasabgabe veranlaßt werden, und andererseits konnten von Thermionen herrührende Wandladungen Feldänderungen hervorrufen. Diese Fehlerquellen mußten zunächst untersucht und ihre Beseitigung erstrebt werden. Daß die Feldabschwächung eine Störung stärkster Art sein konnte, ging aus der Größe der Thermionenströme hervor. Während des Glühens der Glühfolie wurde — bei abgeblendeter ultravioletter Lichtquelle — der Erdungsschlüssel des Elektrometers gelöst. Es zeigte sich, daß die Thermionenaufladung durchschnittlich 100mal stärker war als die beobachtete lichtelektrische Aufladung. Diese Störung durch Wandladung ließ sich nun einfach durch Versilberung der Zelleninnenwand und Erdung des Belages beseitigen. Die Versilberung wurde vorgenommen, der Belag geerdet und ein neuer Versuch angesetzt. Infolge eingetretener Kapazitätsvermehrung kam die bisher neben das Elektrometer geschaltete Kapazität in Wegfall, sonst wurde wie früher gearbeitet.

Der erste Versuch mit der neuen Zelle ließ keine Abnahme der Empfindlichkeit mehr beobachten: die nicht geglühte Elektrode bleibt fast vollkommen konstant, die mit 1,8 Amp. (beginnende Weißglut) geglühte Folie zeigte nur einen schwachen Anstieg. Es wurde angenommen und die späteren Erfahrungen bestätigten dies, daß zu wenig energisch geglüht worden war, und daß nur der Ermüdungsbelag weggeschafft, der innere Gasgehalt aber nicht angegriffen worden war. In einem zweiten Versuch wurden deshalb von den vorgenommenen 32 Glühungen 9 Glühungen mit 1,8 Amp. (beginnende Weißglut), 13 Glühungen mit 1,9 Amp. (Weißglut) und 10 Glühungen mit 2,0 Amp. (helle Weißglut) von je 3 Minuten Dauer ausgeführt, bei 2,1 Amp. schmolz die Folie. Der Verlauf ist in Fig. 1 dargestellt.

Es zeigte sich, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit der Kontrollelektrode unmittelbar nach der 1. und 2. Glühung noch etwas zunahm, dann aber sofort wieder auf den Anfangswert zurückging und von der 3. Glühung ab über die 8 stündige Versuchsreihe hin konstant blieb. Die lichtelektrische Emp-

findlichkeit der Glühfolie zeigte zunächst nach dem ersten Glühen ein Ansteigen über einen Höchstwert, im weiteren Verlaufe des Versuches nahm sie mit Steigerung des Glühgrades immer mehr ab, wenn auch nur langsam im Vergleich zu früher.

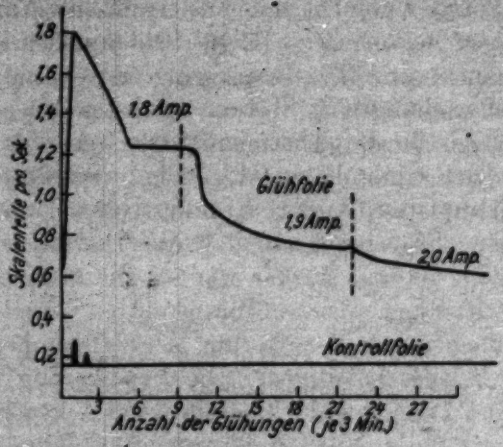


Fig. 1.

Da der eine Verfasser ins Feld rückte, mußte die Arbeit mit diesem Versuch abgebrochen werden. Die Unwirksammachung der Fehlerquellen war nahezu erreicht. Die Kontrollfolie blieb konstant. Der Verlauf des Versuches wies darauf hin, daß es jetzt darauf ankam, ein geeignetes Glühverfahren herauszuarbeiten und daß es, um nicht nur die adhärierenden, sondern auch die absorbierten Gase wegzubringen, nötig war, den Glühstrom möglichst nahe am Durchschmelzstrom zu wählen.

Der andere von uns (H. Simon) wiederholte zunächst die Versuche mit derselben versilberten Zelle und konnte im wesentlichen das obige Resultat bestätigen. Da jedoch die Kontrollfolie ungeglüht geblieben war, — also infolge der adhärierenden Gashaut nur eine geringe lichtelektrische Empfindlichkeit hatte und etwaige geringe Veränderungen entgangen sein konnten, — wurde die Kontrollfolie vor Beginn der Versuchsreihe von dieser Gasschicht durch mäßiges Glühen befreit und somit auf größere Empfindlichkeit gebracht. Das Erwartete trat ein. Die Kontrollfolie blieb nicht mehr konstant. Sie machte den Verlauf der Glühfolie mit und zwar etwas hinter dieser zurückbleibend

(Fig. 5). Diese Veränderung der Kontrollfolie rührte entweder von einer Gasabgabe infolge Erwärmung durch die nahe Glühfolie oder von einer Gasaufnahme her, wobei das Gas sowohl der Glühfolie oder auch der Innenversilberung der Zelle entstammen konnte. Um diese Fehlerquellen auszuschalten, wurde erstens das Volumen der Zelle und zugleich der Abstand der Folien vergrößert, zweitens die Glühzeit, die in unseren früheren Versuchen im allgemeinen 2—5 Minuten betrug, wesentlich verkürzt (10—30 Sek.). Jetzt war eine Erwärmung der Versilberung und der Kontrollfolie durch die Glühfolie nicht mehr bemerkbar. Außerdem blieb der Gasdruck in der Zelle bedeutend niedriger, so daß die Entgasung der Platinfolien rascher und weitgehender erfolgte.

Zur Erhöhung der Pumpgeschwindigkeit und Verbesserung des Vakuums wurde die Molekularpumpe durch eine Diffusionspumpe ersetzt. Das Vorvakuum lieferte zunächst eine Stiefelpumpe, später die Molekularpumpe mit entsprechender Vorpumpe. Die folgenden beiden Fig. 2 u. 3 geben die Versuchsanordnungen wieder.

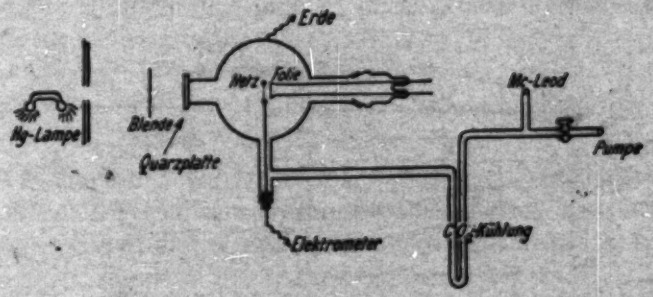
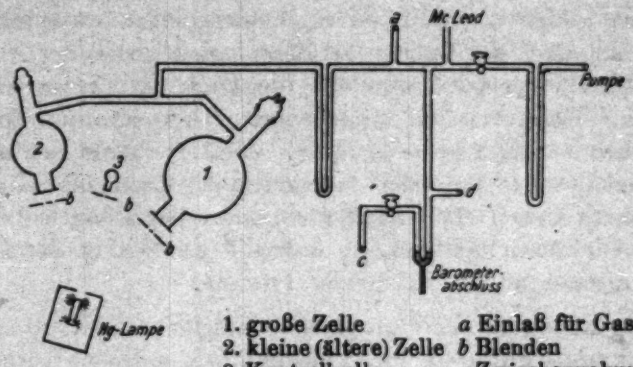


Fig. 2.

Wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, konnten in zwei Zellen Glüh- und Kontrollfolien parallel untersucht werden. Die beiden Zellen unterschieden sich zunächst in ihren Durchmessern, die 10 und 18 cm betrugen. Ferner war der Abstand der beiden Folien in der kleineren Zelle 1,0, in der größeren 2,4 cm. Die Konstanz der Hg-Dampflampe prüfte eine von Hrn. Dr. Wiedmann im hiesigen Institut hergestellte hochempfindliche Kaliumzelle, während das Zwischenvakuum — ein etwa 60 Liter fassender Glasballon — ein allzu schnelles

Ansteigen des Druckes beim Glühen der Folien verhinderte. Die Quarzlampe war drehbar aufgestellt. Arretierungsvorrichtungen und Blenden sorgten dafür, daß immer dieselben Stellen



1. große Zelle
2. kleine (ältere) Zelle
3. Kontrollzelle

a Einlaß für Gase
b Blenden
c Zwischenvakuum
d Vakuummeter n. Rohn

Fig. 3.

der Folien belichtet wurden. Kühlung mit Kohlensäureschnee hielt Hg-, H_2O- und Hahnfettdämpfe von den Zellen fern.

Das Schaltungsschema ist in Fig. 4 dargestellt.

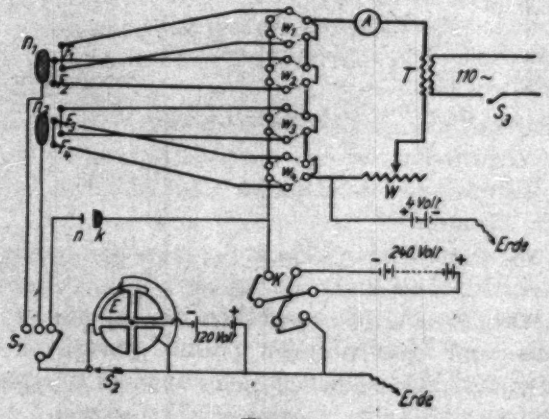


Fig. 4.

Hierbei bedeuten n_1 und n_2 die Netze in den Zellen, die von den Folien F_1, F_2, F_3, F_4 etwa 1 cm entfernt sind. n ist das Netz der Lichtkontrollzelle, k die Kathode derselben, S_1 ein Schlüssel, der die 3 Netze einzeln mit einem auf mäßige Emp-

findlichkeit eingestellten Hallwachsschen Quadrantelektrometer verbindet. Die Zuleitungen von den Zellen zum Elektrometer waren elektrostatisch geschützt; S_2 ist ein Erdungsschlüssel, W_1, W_2, W_3, W_4 sind Wähler, die entweder die Folien mit dem negativen Pol einer Spannungsbatterie von 240 Volt verbinden oder sie in den Heizkreis einschalten. Als Heizstrom diente der städtische Wechselstrom (110 Volt), der auf 20 Volt heruntertransformiert wurde. Durch Einsetzen von Kurzschlußbügeln war es möglich, jede Folie einzeln zu glühen. Während des Heizens lagen zwischen Netz und Folie 4 Volt, die das Austreten der Glühelektronen verhinderten. Eine der ersten mit dieser Anordnung gewonnenen Versuchsreihen ist in Fig. 5 dargestellt.

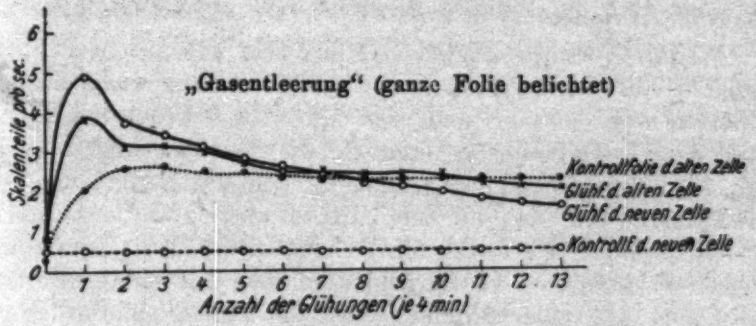


Fig. 5.

Die Kurven „Glühfolien" zeigen annähernd denselben Verlauf, dagegen verhalten sich die Kontrollfolien sehr verschieden. Diejenige der größeren Zelle bleibt trotz ziemlich hoher Empfindlichkeit während des ganzen Versuchs konstant. Dagegen verändert sich die Kontrollfolie der kleineren Zelle wie die Glühfolie, etwas hinter dieser zurückbleibend. Ausschlaggebend für das „Mitlaufen" scheint die Erwärmung durch die nahe Glühfolie zu sein. Die Glühzeit betrug 4 Minuten.

Die folgenden Versuche sind nur noch mit großen Zellen und kürzerer Glühdauer (10—30 Sek.) ausgeführt. Eine zu lange Glühdauer hat folgende Nachteile: im Anfang einer Versuchsreihe wird das Vakuum beim Glühen der Folie durch zu starken Gasaustritt unter Umständen so schlecht, daß die Diffusionspumpe nicht mehr arbeitet, zweitens erwärmen sich die Glaswandungen der Zelle und die kupfernen Zuleitungen

und Träger der Folie und geben Gase ab, was zu einer weiteren Verschlechterung des Vakuums beiträgt. Will man jedoch zu einem Resultat kommen, so muß der Gasdruck unter 10^{-4} mm Hg bleiben. Die lichtelektrischen Messungen wurden immer erst dann vorgenommen, wenn die beim Glühen ausgetretenen Gase auf weniger als 10^{-6} mm Hg Druck weggepumpt waren, d. h. wenn in dem benutzten Mc Leod das Quecksilber mit metallischem Klang an das Kapillarenende anstieß und einige Millimeter beim Senken hängen blieb. Dabei entsprachen 1,0 mm Überdruck bei Nulleinstellung einem Druck von $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ mm Hg in der Anordnung. Trotz mehrerer Hähne, Schliffe und zweier Siegellackkittungen blieb das Vakuum gut, z. B. stieg der Druck in etwa 4 Wochen von $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ nur auf $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, ohne daß die Pumpen in dieser Zeit arbeiteten.

Weitere Versuche zeigten, daß eine sehr wesentliche Fehlerquelle — die Gasdiffusion in der Folie — noch nicht ausgeschlossen war. Befand man sich bei einer Versuchsreihe jenseits des Maximums, so ergaben die Beobachtungen (vgl. Tab. 1), daß kurz nach dem Glühen die lichtelektrische Emission am kleinsten war, mit der Zeit langsam anstieg und etwa nach 30—40 Minuten einen ziemlich konstanten Wert annahm. Derselbe Vorgang — das Zurücklaufen nach den Anfangswerten — macht sich auch geltend, wenn die Folien mehrere Tage ungeglüht im höchsten Vakuum (in den Tabellen mit „~ 0“ bezeichnet) bleiben. Dies zeigt Tab. 2.

Tabelle 1.

Zeit	Druck in mm Hg	Glühfolie[1]) Skt./sec.
$8^h\,25$	~ 0	
$8^h\,27$	Folie 10 × 20 sec. geglüht	
$9^h\,0$	~ 0	0,42
$9^h\,10$	~ 0	0,83
$9^h\,29$	~ 0	0,97
$9^h\,35$	~ 0	1,00
$10^h\,10$	~ 0	1,21
$11^h\,50$	~ 0	1,20

1) Die Kontrollfolie zeigt hierbei konstante Werte während der ganzen Beobachtungsreihe.

Tabelle 2.

Zeit	Druck sofort n. d. Glühen in mm Hg	Druck kurz vor d. Messen	Glühfolie[1]) Skt./sec.	Lampe Volt	Lampe Amp.	Anzahl der Glühgen.
8.6. 1919		~ 0	4,9[2])	2,31	56	1
	$< 10^{-6}$	~ 0	3,8	2,31	56	1
	$< 10^{-6}$	~ 0	3,9	2,31	56	
19.6. 1919		~ 0	2,0	2,31	56	1
	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	~ 0	11,1	2,32	55	1
	$9{,}0 \cdot 10^{-6}$	~ 0	9,2	2,31	56	
		~ 0	9,0			

In der Zeit vom 8. bis 19. Juni war die Diffusionspumpe dauernd im Betrieb und das Vakuum kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Schon die beträchtliche Gasabgabe am 19. Juni beim Glühen der Folie wies darauf hin, daß diese gasreicher geworden war. Ebenso war die lichtelektrische Elektronenemission bedeutend gewachsen — sie befand sich ungefähr auf dem Maximalwert. Dieses „Zurücklaufen" ist nur mit einer Gasaufnahme in Einklang zu bringen, da zugleich festgestellt wurde, daß man bei geeigneter Gaszufuhr das Maximum von rückwärts überschreiten konnte. Aus den gasreichen (ungeglühten) Teilen der Folie diffundiert das Gas nach den gasarmen (stark geglühten) Teilen bis ein gewisser Sättigungsgrad erreicht ist. Die Verwendung langer und schmaler Folien drückte diesen Einfluß der Gasdiffusion stark herab. Ein lichtelektrischer Vergleich der Folienmitte mit näher nach den Einklemmstellen zu gelegenen Teilen lieferte den Beweis für das Vorhandensein der Diffusion. Zwei scharf begrenzte Lichtflecke — einer in der Mitte, der andere mehr am Ende der Folie — ergaben den in Fig. 6 und 7 dargestellten Verlauf der Lichtelektrizität während einer Versuchsreihe.

Glühte man die Folie, so erfolgte die Entgasung in der Mitte rascher als an den weiter nach den Einklemmstellen zugelegenen Teilen (Fig. 6), obwohl die vom Licht getroffenen Teile der Folie auf derselben Temperatur waren. Fig. 7 zeigt

1) Die Kontrollfolie zeigt hierbei konstante Werte während der ganzen Beobachtungsreihe.

2) Das Maximum war hier überschritten.

die Folie nach mehreren 100 Glühungen am 19. Januar. Von da blieb sie im besten Vakuum ungeglüht. Während jetzt das

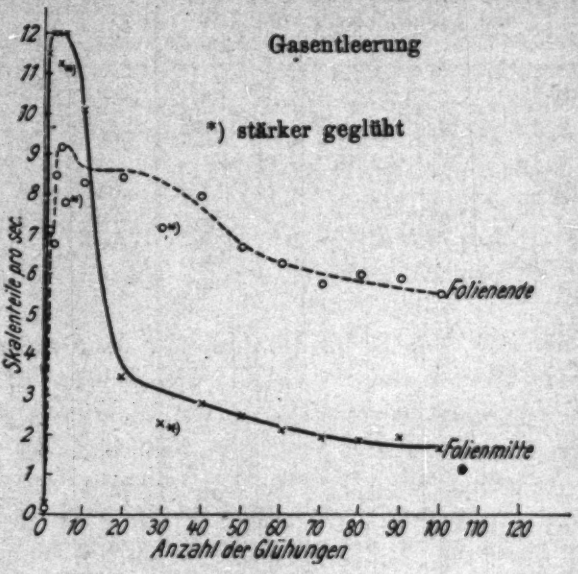
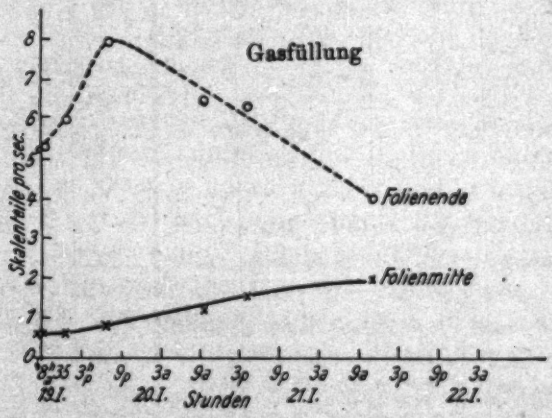


Fig. 6.



Das Maximum ist überschritten und die entgaste Folie im besten Vakuum ($< 1 \cdot 10^{-6}$) ungeglüht sich selbst überlassen.

Fig. 7.

Folienende rasch das Maximum von hinten überschreitet, steigt die Lichtelektrizität der Folienmitte verhältnismäßig langsam an — ein deutlicher Beweis, *daß die Gasaufnahme*

nicht aus dem umgebenden Raum erfolgt, sondern eine Gasdiffusion von den Enden der Folie nach der Mitte zu vorhanden ist. Wäre die Gasaufnahme aus dem die Folie umgebenden Raum erfolgt, so hätte die Folie in der Mitte einen prozentual stärkeren Anstieg zeigen müssen als die von der Mitte entfernteren Teile.

Soll die Lichtelektrizität der Platinfolie über ihr Maximum zu einem möglichst kleinen Betrag gebracht werden, so muß, wie oben erwähnt, neben einer vorzüglichen Gasleere und kurzen Glühzeit die Glühtemperatur nahe am Schmelzpunkt der Folie liegen. Dann ist es leicht nach mehreren hundert Glühungen auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des Maximalwertes herunterzukommen. Letzterer ist aus dem Grunde immer zum Vergleichswert gewählt, weil die Lichtelektrizität der ungeglühten Folie allzusehr von ihrer Vorgeschichte abhängt. Bei besonders abgepaßtem Glühstrom gelang es $^1/_{60}$ des Maximums zu erreichen und schließlich beim Durchbrennen der Folie überhaupt keine lichtelektrische Wirkung mehr zu beobachten.

Zur Untersuchung der Lichtelektrizität in ihrer etwaigen Abhängigkeit von der Glühtemperatur fanden einige besondere Versuche statt. Es wurden 4 Folien von fast denselben Dimensionen hergestellt. Waren die Folien an den Kupferzuleitungen befestigt, so betrug ihr Kaltwiderstand:

$$0{,}276\ \Omega, \quad 0{,}279\ \Omega, \quad 0{,}271\ \Omega, \quad 0{,}274\ \Omega.$$

Die erste Folie wurde mit 2,0, die zweite mit 2,5, die dritte mit 3,0 und die vierte mit 3,5 Amp. geglüht. Die Temperatur der glühenden Folien lagen zwischen 1000 und 1600° C. Die Intensität der Hg-Dampflampe kontrollierte die Kaliumzelle. Fig. 8 gibt das Resultat dieser Untersuchung.

Von dem immer kleinen Anfangswert aus steigt die Lichtelektrizität sehr rasch zum Maximum an, das um so höher liegt, je höher die Glühtemperatur ist. Bei weiterem Glühen scheinen sich die Folien einem Grenzwert zu nähern, der jedoch mit wachsender Temperatur immer kleiner wird. Wäre die Lichtelektrizität der Folien allein vom Metall abhängig, so müßte man zu den gleichen Endwerten kommen. Es ergab sich jedoch, daß nach Überschreitung des Maximums einer konstanten Lichtelektrizität eine konstante Gasabgabe entsprach. Dies bedeutet: das durch jede Glühung ausgetriebene Gas wird nach dem Glühen wieder ersetzt, indem von den

kälteren Teilen der Folie Gas nach den stärker geglühten diffundiert. Hat man einen derartigen „konstanten Endwert" der Lichtelektrizität erreicht, so behält auch trotz mehrerer hundert Glühungen die Lichtelektrizität diesen bei, sofern man mit kurzen Folien arbeitet und einen größeren Teil der Folie belichtet. Dagegen verringert eine Temperatursteigerung sofort die lichtelektrische Emission.

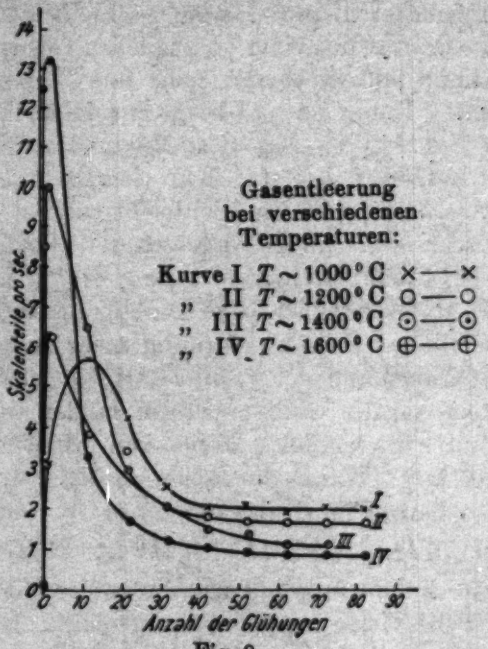


Fig. 8.

R. J. Piersol[1]) hatte bei ähnlichen Untersuchungen mit verschiedenen Metallfolien nach längerem Glühen konstante Werte der Lichtelektrizität gefunden. Die von ihm verwendeten Bleche entsprechen kurzen Folien in unserer Anordnung. Deshalb mußte die Gasdiffusion ein wesentlicher Faktor sein, der außer acht gelassen worden ist. Er kommt im Gegensatz zu dieser Arbeit zu dem Schluß, daß wohl Gase die Lichtelektrizität der Metalle beeinflussen, der Endwert jedoch vom Metall allein abhängt. (Der nach Piersol noch ganz beträchtlich ist, Größenordnung etwa wie die Endwerte in Fig. 7.)

Für den Verlauf der Versnchsreihen im einzelnen mögen Tab. 3 und Fig. 9 als Beispiel dienen.

1) R. J. Piersol, Phys. Review 8. S. 138. 1916.

Tabelle 8.

Zeit	Druck sofort nach dem Glühen	Glühfolie Skt./sec.	Kontrollfolie Skt./sec.	Hg-Lampe Volt	Hg-Lampe Amp.	Kontrollzelle Skt./sec.	Anzahl der Glühungen
$6^h\,30$	~ 0	0,13	1,40	57,0	2,31	8,9	
$6^h\,59$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$						1
$7^h\,15$	~ 0	8,2	1,40	57,0	2,30	8,8	
$7^h\,20$	$2{,}83 \cdot 10^{-3}$						1
$7^h\,45$	~ 0	9,6	1,39	57,5	2,29	9,0	
$7^h\,50$	$2{,}10 \cdot 10^{-3}$						1
$8^h\,10$	~ 0	9,0	1,39	57,0	2,30	8,8	
$8^h\,15$	$1{,}62 \cdot 10^{-3}$						1
$8^h\,25$	~ 0	8,4	1,40	55,0	2,28	8,0	
$8^h\,30$	$9{,}10 \cdot 10^{-4}$						1
$8^h\,40$	~ 0	8,1	1,39	56,0	2,29	8,2	
$8^h\,46$	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$						1
$8^h\,58$	~ 0	7,3	1,40	56,0	2,27	8,2	
$9^h\,04$	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$						1
$9^h\,20$	~ 0	7,1	1,40	55,0	2,29	8,2	1
$9^h\,25$	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$						1
$9^h\,35$	~ 0	6,5	1,40	55,5	2,29	8,4	
$9^h\,40$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$						1
$9^h\,55$	~ 0	6,4	1,39	55,5	2,28	8,3	
$10^h\,0$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$						1
$10^h\,14$	~ 0	5,9	1,38	55,0	2,28	8,0	
$10^h\,18$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$						1
$10^h\,24$	~ 0	5,5	1,39	55,5	2,28	8,4	
$10^h\,30$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$						1
$10^h\,44$	~ 0	4,3	1,39	55,5	2,28	8,3	
$10^h\,49$	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$						1
$11^h\,5$	~ 0	4,0	1,38	56,0	2,27	8,3	
$11^h\,10$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$						1
$11^h\,20$	~ 0	3,2	1,38	54,0	2,29	7,9	
$11^h\,25$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$						1
$11^h\,40$	~ 0	2,8	1,39	55,0	2,29	8,1	
$11^h\,46$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$						1
$11^h\,55$	~ 0	2,1	1,39	56,0	2,27	8,1	
$12^h\,2$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$						1
$12^h\,15$	~ 0	1,6	1,39	55,0	2,29	8,1	
$12^h\,22$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$						1
$12^h\,32$	~ 0	1,6	1,40	55,0	2,29	8,2	
$12^h\,37$							2
$2^h\,15$	~ 0	1,58	1,38	55,0	2,28	8,0	
$2^h\,40$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$						10
$2^h\,56$	~ 0	1,42	1,39	56,0	2,27	8,0	
$3^h\,0$	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$						10
$3^h\,25$	~ 0	1,10	1,39	55,5	2,28	8,1	
$3^h\,32$	$7 \cdot 10^{-5}$						10
$3^h\,57$	~ 0	0,80	1,39	55,0	2,28	8,1	
$4^h\,5$	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$						10

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Zeit	Druck sofort nach dem Glühen	Glühfolie Skt./sec.	Kontrollfolie Skt./sec.	Hg-Lampe Volt	Hg-Lampe Amp.	Kontrollzelle Skt./sec.	Anzahl der Glühungen
$4^h\,43$	~ 0	0,72	1,38	55,0	2,28	8,0	
$4^h\,50$	$7 \cdot 10^{-5}$						10
$5^h\,35$	~ 0	0,53	1,38	55,0	2,29	8,1	
$5^h\,42$	$7 \cdot 10^{-5}$						10
$6^h\,5$	~ 0	0,36	1,38	55,0	2,28	8,0	
$6^h\,10$	$<7 \cdot 10^{-5}$						10
$6^h\,50$	~ 0	0,16	1,38	55,0	2,28	8,2	
$7^h\,0$	$7 \cdot 10^{-5}$						10
$7^h\,30$	~ 0	0,16	1,39	56,0	2,28	8,2	
$7^h\,35$	$7 \cdot 10^{-5}$						10
$8^h\,0$	~ 0	0,16	1,39	55,5	2,28	8,3	
$8^h\,5$	$<7 \cdot 10^{-5}$						10
$8^h\,25$	~ 0	0,15	1,38	56,0	2,28	8,2	

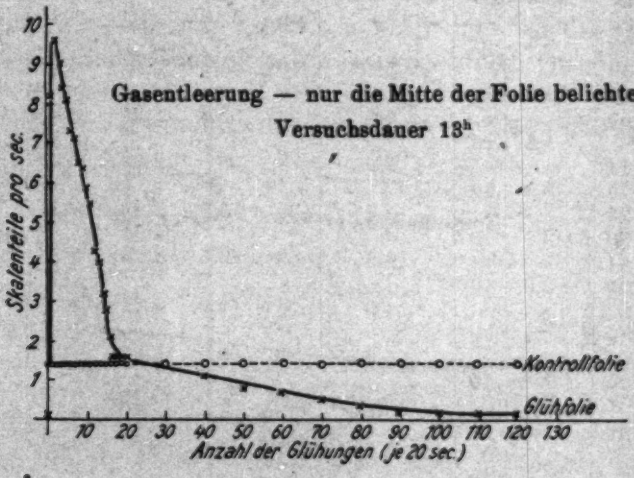


Fig. 9.

Die Platinfolie wurde bis nahe an ihren Schmelzpunkt erhitzt und nur die Mitte belichtet. Die Glühzeit betrug 20 Sek. Nach dem Einsetzen der beiden Folien (Glüh- und Kontrollfolie) in die Zelle wurde zunächst die Kontrollfolie durch mäßiges Glühen von den adhärierenden Gasen befreit und dann beide im besten Vakuum bis zum nächsten Tag gelassen, an dem die eigentliche Untersuchung begann.

Der Anstieg zum Maximum ist sehr steil, da die Glühtemperatur, wie oben erwähnt, nahe am Schmelzpunkt lag. Beim weiteren Glühen fällt die Lichtelektrizität erst rascher, dann langsamer, um sich schließlich asymptotisch der Abszisse zu nähern. Nach 13 Stunden Versuchsdauer war es z. B. in diesem Fall gelungen $^1/_{60}$ des Maximalwertes zu erreichen. Die Kontrollfolie hatte sich während des ganzen Versuchs nicht geändert.

Die Messung geschah in folgender Weise: Sofort nach dem Glühen der Folie wurde mittels Mc. Leod der Druck gemessen, um eine Kontrolle über die ausgetretene Gasmenge zu haben. Darauf bestimmte man die Elektrometerausschläge der beiden Folien, wenn das ausgetretene Gas weggepumpt und der Druck kleiner als 10^{-6} mm Hg war (in der Tabelle mit ~ 0 bezeichnet). Endlich kontrollierte man noch die Hg-Lampe auf Konstanz und begann dann wieder mit einer Glühung bzw. mit einer Anzahl Glühungen usw. Wie weit die Lichtelektrizität über das Maximum herüber kommt, hängt ganz davon ab, wie nahe man mit der Glühtemperatur dem Schmelzpunkt des Platins kommt. Bei dem Entnehmen des Heizstromes vom städtischen Netz brannten oft infolge dessen Schwankungen die Folien durch.

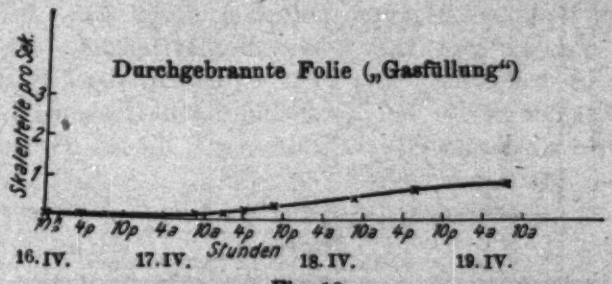


Fig. 10.

Hatte die Lichtelektrizität der Folie das Maximum weit überschritten, bevor die Folie durchbrannte, und glückte es, daß die Durchschmelzstelle sich direkt neben dem Lichtfleck befand, so war keine lichtelektrische Emission mehr zu beobachten, d. h. sie mußte kleiner als $^1/_{1000}$ des Maximums sein. (Die Spannung lag immer an beiden Folienenden.) Daß keine Störung vorlag, ergab sich daraus, daß die durchgebrannte Folie nach mehreren Tagen wieder eine ganz erhebliche Emission lieferte (vgl. Fig. 10). Da für 99,9 Proz. der im Maximum

beobachteten Lichtelektrizität die Anwesenheit von Gas im Platin notwendige Bedingung ist, so ist anzunehmen, daß vollständig reines, d. h. von Gasen und sonstigen Verunreinigungen freies Metall mit der Hg-Lampe keine lichtelektrische Wirkung zeigen wird. Dasselbe Resultat hatten vorher schon Hr. Dr. Wiedmann[1]) mit mehrfach destilliertem K und Hr. Küstner[2]) mit geschabtem Zn erhalten.

Sämtliche Versuchsreihen geben das gleiche Bild, so daß die Annahme berechtigt ist, daß die Lichtelektrizität eines Metalls *wesentlich durch seinen Gasgehalt bedingt ist.* Ist dies der Fall, dann müssen sich die obigen Versuche umkehren lassen, d. h. bei geeigneter Gaszufuhr muß die Lichtelektrizität einer entgasten Folie das Maximum von rückwärts durchlaufen. Daß dies möglich ist, zeigen schon die Untersuchungen über die Gasdiffusion. Hierbei hatte sich herausgestellt, daß die lichtelektrische Emission einer stark geglühten Folie, die im besten Vakuum ungeglüht bleibt, sich in 24 Stunden im allgemeinen um 25—50 Proz. änderte. Konnte man also innerhalb eines Tages die ganze Kurve durchlaufen, indem man die Folie bestimmte Zeiten in Gase von geeignet gewählten Drucken ließ, so mußte die Gasaufnahme zum größten Teil aus dem Raum, nicht durch Diffusion erfolgt sein. Einen derartigen Versuch gibt Tab. 4 bzw. Fig. 11 wieder. Die Kurve zerfällt in drei Teile. Der erste entspricht der „Entgasung" der Folie, der zweite der „Gasfüllung" mit trockener Luft und der dritte wiederum einer „Entgasung", die die Gasaufnahme nochmals bestätigen sollte.

Tabelle 4.

Zeit	Druck in mm Hg	Glühfolie Skt./sec.	Lampe Amp.	Lampe Volt	Anzahl der Glühungen
19. 7. $5^h 50$	~ 0	2,0	2,33	56	
$6^h 35$	~ 0	5,0	2,31	56	1
$7^h 0$	~ 0	11,1	2,31	56	1
24. 7. $2^h 30$	~ 0	6,6	2,35	54	8
$2^h 0$	~ 0	4,5	2,30	56	3
$6^h 0$	~ 0	3,8	2,31	56	6

1) G. Wiedmann, D. Phys. Gesellschaft 17. S. 343. 1915.
2) H. Küstner, Physik. Zeitschr. 15. S. 68. 1914.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Zeit	Druck in mm Hg	Glühfolie Skt./sec.	Lampe Amp.	Lampe Volt	Anzahl der Glühungen
26. 7. 9^h 35	~ 0	3,0	2,38	53	8
10^h 45	~ 0	2,4	2,33	54	10
27. 7. 5^h 45	~ 0	2,4	2,33	55	
6^h 10	~ 0	2,4	2,31	56	1
9^h 40	~ 0	2,4	2,31	56	
9^h 45	$4{,}9 \cdot 10^{-2}$ mm Hg Luft eingelassen				
10^h 5	Pumpe angeschlossen				
11^h 50	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,4	2,30	55	
11^h 55	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mm Hg Luft eingelassen				
12^h 15	Pumpe angeschlossen				
3^h 0	~ 0	4,2	2,31	56	
3^h 10	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$ mm Hg Luft eingelassen				
3^h 30	Pumpe angeschlossen				
4^h 45	~ 0	4,5	2,31	56	
4^h 50	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$ mm Hg Luft eingelassen				
5^h 10	Pumpe angeschlossen				
5^h 50	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	5,9			
6^h 3	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	5,5	2,32	55	
6^h 5	1 mm Hg Luft eingelassen				
6^h 30	Pumpe angeschlossen				
7^h 0	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	6,7	2,31	56	
28. 7. 7^h 30	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	6,6	2,31	56	
8^h 45	~ 0				
8^h 50	1 mm Hg Luft eingelassen				
9^h 10	Pumpe angeschlossen				
11^h 0	~ 0	7,1	2,31	56	
11^h 30	5 mm Hg Luft eingelassen				
12^h 0	Pumpe angeschlossen				
2^h 30	~ 0	8,5	2,30	56	
3^h 0	5 mm Hg Luft eingelassen				
3^h 30	Pumpe angeschlossen				
5^h 20	~ 0	7,1	2,30	56	
5^h 40	~ 0	7,2	2,31	56	
29. 7. 6^h 0	25 mm Hg Luft eingelassen				
6^h 20	Pumpe angeschlossen				
7^h 0	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$				
8^h 0	~ 0	3,6	2,31	55	
9^h 0	~ 0	3,6	2,30	56	1
9^h 30	~ 0	4,8	2,31	56	1
9^h 40	~ 0	8,3	2,30	55	6
10^h 25	~ 0	6,9	2,30	55	6
2^h 30	~ 0	5,5			
30. 7. 7^h 25	~ 0	5,7	2,30	56	
8^h 30	~ 0	4,5	2,30	56	10
11^h 0	~ 0	4,0	2,40	52	10
12^h 15	~ 0	3,0	2,35	54	10
3^h 0	~ 0	2,6	2,31	56	10

Im Anschluß an diesen Versuch wurde die Gasfüllung der Folie mit trockener Luft wiederholt, wobei jedoch während des

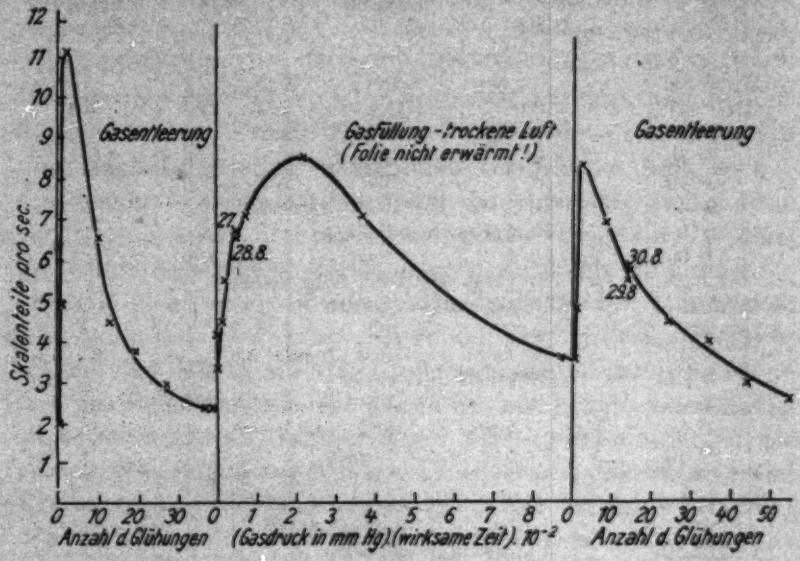


Fig. 11.

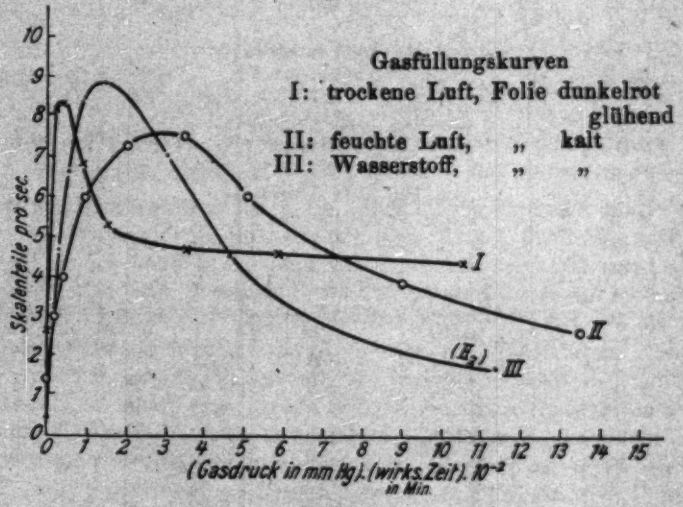


Fig. 12.

Gaseinlassens die Folie dunkelrot glühte (vgl. Fig. 12). Aus dieser und Fig. 11 („Gasfüllung") ist zu ersehen, daß ein wesentlicher Unterschied nicht besteht, wenn sich die Folie

mit trockner oder feuchter Luft oder mit Wasserstoff anreichert.[1])

Zum Schluß seien kurz die wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeit zusammengestellt:

Durch Einführen einer Kontrollfolie, die ungeglüht blieb, konnten die etwa während der Untersuchung auftretenden Störungen beobachtet und beseitigt werden.

Als eine wesentliche Fehlerquelle kam die Gasdiffusion im Metall in Betracht, die durch Anwendung von langen und dünnen Folien sehr herabgedrückt wurde.

Es konnte das schon von anderen Beobachtern gefundene Maximum der Lichtelektrizität beim Entgasen von Metallen für Platin bestätigt werden.

Ferner wurde nachgewiesen, daß für 99,9 Proz. der im Maximum beobachteten Lichtelektrizität Vorhandensein von Gas im Metall notwendige Bedingung ist, so daß man sagen kann: im Gebiet der Wellenlängen der Quarzquecksilberlampe findet auf entgastes Metall lichtelektrische Wirkung noch nicht statt. Das Wellengebiet, wo solche merklich werden könnte, liegt also jedenfalls sehr viel weiter draußen.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Hrn. Professor Dr. W. Hallwachs für die Anregung zu dieser Arbeit und dauernde Unterstützung unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Dresden, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

---

1) Nach Abschluß der Versuche wurde bei uns die Arbeit von Welo (Phys. Rev. 12. S. 251. 1918) über den Einfluß verschiedenartiger Gase auf die Lichtelektrizität verschiedener Metalle bekannt. Wenn dieselbe auch für die Mitwirkung der Gase einen schönen Beitrag liefert, so verlaufen die einzelnen Kurven doch vielfach sehr merkwürdig. Es möchte das damit zusammenhängen, daß die in unserer Arbeit untersuchten und schließlich beherrschten Fehlerquellen infolge der Engigkeit der verwendeten Zelle besonders starken Einfluß hatten, und Mittel zu diesbezüglicher Feststellung (Kontrollfolie, Druckmessung) unterblieben. Deutungen der Einzelheiten des Verlaufs der Kurven und Schlüsse über die spezielle Verschiedenheit der Wirkung verschiedenartiger Gase dürften sich daher daraus wohl noch nicht ermöglichen lassen.

(Eingegangen 16. Juli 1921)

4. *Das Rayleighsche Strahlungsgesetz und die Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen;*

von Erich Kretschmann.

Seitdem H. A. Lorentz[1]) das Gesetz der schwarzen Strahlung für lange Wellen durch Berechnung der Ausstrahlung und des Absorptionsvermögens eines metallischen Leiters mittels der Elektronentheorie abgeleitet hat, ist dies „Rayleigsche" Gesetz in gleicher Art, aber unter mehr oder weniger allgemeinen Voraussetzungen über die Bewegungsgesetze der Leitungselektronen mehrfach von anderen Autoren hergeleitet worden.[2]) Während Lorentz bei seiner Ableitung mit gleicher Geschwindigkeit aller Elektronen rechnete, wurde später, wie es scheint durchweg, das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz zugrunde gelegt, ohne daß sich das Endergebnis änderte. Daraus mußte man schließen, daß die Gültigkeit des Rayleighschen Gesetzes von der Geschwindigkeitsverteilung der emittierenden und absorbierenden Elektronen in weitem Maße unabhängig sei.

Demgegenüber wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, *daß von allen denkbaren allgemeingültigen Geschwindigkeitsverteilungen der Leitungselektronen allein die Maxwellsche mit dem Rayleighschen Strahlungsgesetz verträglich ist.* Das abweichende Ergebnis von H. A. Lorentz erklärt sich daraus, daß der von ihm wie auch sonst vielfach[3]) übernommene be-

1) H. A. Lorentz, Versl. Amsterdam. XI. 1903. S. 787. Enz. d. Math. Wiss. V. 3, S. 326 (W. Wien).

2) In bisher allgemeinster Weise wohl von McLaren, Phil. Mag. (6) 21. S. 66. 1911 u. 25. S. 43. 1913. Vgl. aber hierzu und zu H. A. Lorentz, die Kritik von C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 49. S. 71. 1916 u. 50. S. 270. 1916.

3) Z. B. Enz. d. Math. Wiss. V. 3, S. 326. Müller-Pouillet IV. 2, 3. S. 1174. Gl. 4. 1914. Abraham, Theorie d. Elektrizität. Bd. II.

kannte *Drudesche Ausdruck der elektrischen Leitfähigkeit*

$$\varkappa = \frac{e^2 \cdot l \cdot N}{2 m v}$$

fehlerhaft ist, und zwar im Verhältnis $^3/_2$ *zu groß*, ganz abgesehen natürlich von der Unzulänglichkeit der zu seiner Ableitung benutzten Annahmen. Diese sonderbare Tatsache, auf die ich durch Spezialisierung meines unten abgeleiteten, ganz allgemein geltenden Ausdrucks für die Leitfähigkeit stieß, ist noch dazu *bereits im Jahre 1898* — vor Drudes Arbeit — von E. Riecke[1]) *mitgeteilt*. Riecke führt eine Bemerkung eines Hrn. van Everdingen an des Inhalts, daß die vom äußeren Felde verzögerten Elektronen im Mittel etwas länger zwischen zwei Zusammenstößen mit Atomen unterwegs und darum in jedem Augenblicke zahlreicher sind als die beschleunigten und daß infolgedessen bei annähernd gleichem Betrage aller Elektronengeschwindigkeiten die mittlere gerichtete Geschwindigkeit sich um ein Drittel kleiner ergibt als ohne Berücksichtigung dieses Umstandes. Von der Richtigkeit dieser Bemerkung kann man sich durch eine einfache Rechnung überzeugen.[2]) Der bei Berechnung des zu $\varkappa$ proportionalen Absorptionsvermögens begangene Fehler gleicht sich bei H. A. Lorentz zufällig dadurch aus, daß auch die Ausstrahlung für gleiche Geschwindigkeit aller Elektronen gerade $^3/_2$mal so groß herauskommt wie für die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung.

---

1) E. Riecke, Wied. Ann. **66**. S. 1199. 1898.

2) Ist v die Grundgeschwindigkeit, V_s die dagegen kleine mittlere Zusatzgeschwindigkeit, die das äußere Feld bei jedem einzelnen Elektron erzeugt, und ϑ der Winkel zwischen den Richtungen v und V_s, so ist die relative Häufigkeit der Elektronen, deren Bewegungsrichtung in den Winkelbereich ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ fällt, also nicht gleich $\frac{1}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta$, sondern bis auf Größen höherer als erster Ordnung in V_s/v gleich

$$\frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2\left(1 + \frac{\mathfrak{B}_s}{v}\cos\vartheta\right)}$$

und die mittlere gerichtete Geschwindigkeit aller Elektronen

$$V_s = \int_0^\pi \frac{d\vartheta \sin\vartheta\,(v\cos\vartheta + \mathfrak{B}_s)}{2\left(1 + \frac{\mathfrak{B}_s}{v}\cos\vartheta\right)} = \frac{\mathfrak{B}_s}{2}\int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta\,(1 - \cos^2\vartheta) = \mathfrak{B}_s\,(1 - \tfrac{1}{3})$$

und daher auch die Leitfähigkeit um $\frac{1}{3}$ kleiner als der angegebene Wert.

Bei der nachfolgenden Ableitung der obengenannten Beziehung zwischen dem Gesetz der schwarzen Strahlung für lange Wellen und der Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen werden hinsichtlich der Wechselwirkungen dieser miteinander und mit den Atomen des Leiters keinerlei dynamische Voraussetzungen gemacht und sowohl das Leit- und Absorptionsvermögen wie die spektrale Intensität der Ausstrahlung auf denselben rein kinematischen und äußerst einfachen Begriff der Beharrungszeit zurückgeführt. (Gleichung (2) und (3).)

Zur mathematischen Zerlegung der von den Leitungselektronen ausgesandten Strahlung in harmonische Teilschwingungen verwende ich statt der gewöhnlich benutzten über große Zeiten erstreckten Fourierschen Summen Fouriersche Integrale über unmeßbar kleine Zeitabschnitte. Damit gewinne ich unmittelbaren Anschluß an den physikalischen Begriff der spektralen Strahlungsintensität, und weiche zugleich dem von C. W. Oseen[1]) gegen die übliche Art der Rechnung erhobenen Einwand von vornherein aus.

I. Die elektrische Leitfähigkeit.

Unabhängig davon, ob man sich die Elektronen im Innern eines metallisch leitenden Körpers unter der Wirkung irgendwelcher Kräfte zwischen ruhenden und für sie undurchdringlichen Atomen hin- und herfliegend denkt oder ob man annimmt, daß sie von den Atomen oder Molekülen, auf die sie treffen, mehr oder weniger oft für längere oder kürzere Zeit festgehalten werden, oder ob man sich die Elektrizitätsleitung als Verschiebung zusammenhängender Elektronengitter innerhalb mikroskopisch kleiner kristallinischer Teile des Körpers vorstellt[2]), kann man die von den Elektronen herrührende Leitfähigkeit eines makroskopisch isotropen und homogenen Körpers in folgender Weise ausdrücken.

In der Raumeinheit des Körpers gebe es

$$N = \int f \, d\sigma \tag{1}$$

1) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 49. S. 71. 1916 u. 50. S. 270. 1916.

2) Einen zusammenfassenden Bericht über neuere Theorien der Leitfähigkeit mit Literaturnachweisen gibt W. Meißner, Jahrb. Rad. u. Elektr. 17. S. 229. 1921.

„Leitungselektronen" (Masse m, Ladung ε), die dauernd oder zeitweise bei der Elektrizitätsleitung mitwirken. Hier bezeichne $d\sigma$ ein Element des Geschwindigkeitsraumes ($\mathfrak{v}_x$, $\mathfrak{v}_y$, $\mathfrak{v}_z$) und f die Anzahl der in ihm gleichzeitig enthaltenen Elektronen. Ist, wie angenommen werde, die Raumeinheit so groß gewählt, daß die mikroskopischen Anisotropien des Körpers sich in ihr ausgleichen, Temperatur, Druck und sonstige Zustandsgrößen räumlich konstant und zunächst auch kein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld vorhanden, so kann man mit $d\sigma = 4\pi v^2\, dv$ schreiben:

$$N = 4\pi \int_0^\infty f \cdot v^2 \cdot dv, \tag{1a}$$

wo die Verteilungsfunktion f nur von dem Betrage v der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Von den N Elektronen der Raumeinheit greife ich in einem beliebigen Augenblicke die $f\, d\sigma$ heraus, deren Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ demselben unendlich wenig ausgedehnten Bereiche $d\sigma$ angehören, also nach Betrag und Richtung nahezu gleich sind, und verfolge ihre weitere Bewegung. Die Geschwindigkeiten werden sich dabei in unregelmäßiger Weise über einen allmählich wachsenden Bereich verteilen, aber bei der vorausgesetzten Isotropie muß die mittlere Geschwindigkeit $\bar{\mathfrak{v}}$ der herausgegriffenen Elektronen nach Verlauf jeder beliebigen Zeit τ die gleiche Richtung wie die Anfangsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ haben und kann in ihrem Betrage nur von v und τ abhängen. Man hat daher:[1])

$$\bar{\mathfrak{v}} = \lambda(v, \tau) \cdot \mathfrak{v}. \tag{2}$$

Die Funktion $\lambda(v, \tau)$ mißt hiernach die mittlere Nachwirkung der Anfangsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ über die Zeit τ. Es werde angenommen, daß diese Nachwirkung bei allen vorkommenden Geschwindigkeiten innerhalb einer festen „Bremszeit" T_m praktisch verschwindet, so daß man mit hinreichender Annäherung

$$A(v) \equiv \int_0^\infty \lambda \cdot d\tau = \int_0^{T_m} \lambda\, d\tau \tag{3}$$

1) Für anisotrope Körper wäre einfach $\bar{\mathfrak{v}}_x = \lambda_{11}\mathfrak{v}_x + \lambda_{12}\mathfrak{v}_y + \lambda_{13}\mathfrak{v}_z$ usw. anzusetzen.

setzen darf. Des weiteren werde angenommen, daß keine Anfangsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ eine ihr entgegengerichtete mittlere Geschwindigkeit $\bar{\mathfrak{v}}$ erzeugt oder daß stets

$$\lambda > 0 \tag{3a}$$

sei.[1]) Diese Annahmen werden im folgenden, wo sie nur bei den Ableitungen der Gleichungen (4) und (20) verwertet werden, durchaus nicht vollständig ausgenutzt, doch schien es wegen ihrer Einfachheit und inneren Wahrscheinlichkeit unzweckmäßig, sie den Erfordernissen der vorliegenden Untersuchung genau anzupassen und sie so zwar einzuschränken, aber zugleich unübersichtlicher zu machen.

Die durch (3) bestimmte Größe $A(v)$ ergibt mit $\mathfrak{v}$ malgenommen nach (2) den von den Elektronen mit der Anfangsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ im Mittel in der Richtung $\mathfrak{v}$ durchlaufenen Weg und werde demgemäß als die „Beharrungszeit" der Geschwindigkeit v bezeichnet.

Es wirke nun in der z-Richtung ein konstantes äußeres elektrisches Feld $\mathfrak{E}_z$ auf den Körper. Dieses erzeugt während des Zeitelementes $t - (\tau + d\tau)$ bis $t - \tau$ bei allen Elektronen den Geschwindigkeitszuwachs

$$d\mathfrak{v}_z = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_z}{m} \cdot d\tau,$$

aus dem zur Zeit t, wenn $\mathfrak{v}$ in den Mittelwert $\bar{\mathfrak{v}}$ — der jetzt $\pm\lambda_{10}$ sein mag — übergegangen ist, der Zuwachs

$$d\bar{\mathfrak{v}}_z = \frac{\partial \bar{\mathfrak{v}}_z}{\partial \mathfrak{v}_z} \cdot \frac{e \cdot \mathfrak{E}_z}{m} \cdot d\tau$$

entsteht. Mittelt man über alle Elektronen, deren Gesamtzahl und Geschwindigkeitsverteilung jetzt N' und f' seien, und integriert nach τ von 0 bis ∞, so erhält man in

$$\int_0^\infty d\tau \cdot \frac{1}{N'} \int f' \, d\sigma \, \frac{\partial \bar{\mathfrak{v}}_z}{\partial \mathfrak{v}_z} \cdot \frac{e\,\mathfrak{E}_z}{m} = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_z}{m N'} \int f' \, d\sigma \, \frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}_z} \int_0^\infty d\tau \, \bar{\mathfrak{v}}_z$$

den Mittelwert der ganzen von $\mathfrak{E}_z$ erzeugten gerichteten Elektronengeschwindigkeit und durch Multiplikation mit $e \cdot N'$ die zugehörige Stromdichte i_z. Die Leitfähigkeit ist demnach:

$$\varkappa = \left(\frac{d i_z}{d \mathfrak{E}_z}\right)_{\mathfrak{E}=0} = \frac{e^2}{m} \int f \, d\sigma \, \frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}_z} \int_0^\infty d\tau \cdot \bar{\mathfrak{v}}_z,$$

1) Man überzeugt sich leicht, daß diese Annahme auch erfüllt ist, wenn in jedem Augenblicke ein beliebig großer Teil der Leitungselektronen an Gleichgewichtslagen gebunden ist, sofern nur die Frequenzen ihrer Schwingungen um diese Gleichgewichtslagen hinreichend verschieden sind.

wo wieder die für $\mathfrak{E} = 0$ geltenden Werte von f und $\mathfrak{v}_z$ einzusetzen sind. Die Erfahrung lehrt bekanntlich, daß dieser für $\mathfrak{E} = 0$ bestimmte Wert der Leitfähigkeit zugleich für alle praktisch in Betracht kommenden elektromotorischen Kräfte gilt, was sich aus dem verhältnismäßig geringen Einfluß des äußeren Feldes auf die Elektronenbewegung leicht erklärt.[1]) Nach (2) und (3) wird:

$$\varkappa = \frac{e^2}{m} \int d\sigma f \left(\Lambda + \frac{v_x^2}{v} \frac{\partial \Lambda}{\partial v} \right)$$

und wegen der Isotropie von f:

$$\varkappa = \frac{4\pi e^2}{m} \int_0^\infty dv f \cdot v^2 \left(\Lambda + \frac{v}{3} \frac{\partial \Lambda}{\partial v} \right) \tag{4}$$

oder:

$$\varkappa = \frac{4\pi e^2}{m} \int_0^\infty dv f \cdot \frac{\partial}{\partial v} (v^3 \Lambda). \tag{4a}$$

Würde, wie die ältere Theorie annimmt, die Bewegung der Elektronen nur durch Stöße an harten elastischen Atomen unterbrochen, bei denen im Mittel die Bewegungsrichtung nach dem Stoße unabhängig von der vor dem Stoß wird, so wäre die Beharrungszeit Λ einfach die mittlere Zeit bis zum nächsten Stoße oder, wenn l die mittlere freie Weglänge bezeichnet:[2])

$$\Lambda = \frac{l}{2v} \quad \text{und} \quad \Lambda + \frac{v}{3} \frac{\partial \Lambda}{\partial v} = \frac{2}{3} \cdot \frac{l}{2v}. \tag{5}$$

Damit wird nach (4):

$$\varkappa = \frac{2}{3} \frac{4\pi e^2}{m} \int_0^\infty dv f \cdot v^2 \cdot \frac{l}{2v}. \tag{5a}$$

Für annähernd gleiche Geschwindigkeit aller Elektronen ergibt sich mit

$$\frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2} kT = aT$$

$$\varkappa = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 \cdot l \cdot N}{2mv} = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 N \cdot l \cdot v}{4aT}. \tag{6a}$$

1) Auszunehmen ist vermutlich die sogenannte Überleitung.

2) Der Ansatz (5) ergibt für $v = 0$ eine unendliche Beharrungszeit und nach (2) einen endlichen mittleren Weg und wäre daher streng genommen wohl durch einen Ansatz etwa der Form $\Lambda = l/2(v - v_0)$ zu ersetzen, wo v_0 eine gegen die mittlere Elektronengeschwindigkeit sehr kleine Geschwindigkeit bezeichnet.

Das ist nur $^2/_3$ des von Drude[1]) angegebenen und vielfach übernommenen[2]) Wertes. Der Unterschied erklärt sich leicht, und zwar zugunsten des obenstehenden Ergebnisses auf die in der Einleitung angegebene Weise.

Bei Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{m v^2}{2kT}}, \quad f_0 = N \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2}$$

($k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur)

folgt aus (4a) und (5):

$$(6\,b) \qquad \varkappa = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 \cdot l f_0}{m} \cdot \frac{2kT}{m} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \cdot l N}{(2\pi m k T)^{1/2}}$$

übereinstimmend mit dem von H. A. Lorentz[3]) angegebenen Ausdrucke.

Indessen dürfte in Wirklichkeit bei den vermutlich sehr verwickelten dynamischen Verhältnissen im Innern der festen Körper der einfache Ansatz (5) für die Beharrungszeit nur ausnahmsweise genügen. Vielmehr ist A als eine von Stoff zu Stoff wechselnde Funktion von v (und T) anzusehen.[4])

II. Die spektrale Intensität der von den Leitungselektronen ausgesandten langwelligen Strahlung.

Im folgenden soll mittels des oben eingeführten Begriffs der Beharrungszeit auch die von den Leitungselektronen einer unendlich dünnen ebenen Stoffschicht senkrecht zu dieser ausgesandte langwellige Strahlung bestimmt werden. Um das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers für lange Wellen zu erhalten, hat man dann nur noch das Absorptionsvermögen der Stoffschicht in bekannter Weise aus der Leitfähigkeit zu berechnen.

Die Schicht stehe senkrecht zur x-Achse. Ihre Dicke sei dx. Wir rechnen so, als ob die Schicht beiderseits an das Vakuum grenzte, obwohl sie tatsächlich nur Teil eines auch in der x-Richtung weiter ausgedehnten homogenen Stoffes sein möge. Dann braucht keine Anisotropie der Elektronen-

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. S. 566. 1900.

2) Vgl. Einleitung S. 720, Anmerk. 3.

3) H. A. Lorentz, Versl. Amsterdam. XIII. 1905. S. 503.

4) Die nähere Bestimmung dieser Funktion wäre vermutlich die Hauptaufgabe einer eingehenderen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit.

bewegung angenommen zu werden, und da Einstrahlungs- und Ausstrahlungsintensität mittels desselben Faktors (q^2/c^2) vom Vakuum auf den betrachteten Stoff umgerechnet werden, so muß sich trotzdem das richtige Strahlungsgesetz ergeben.

Ein Elektron der Schicht mit der Beschleunigung $\dot{v}$ erzeugt in der Entfernung $r \| x$ von seinem Orte das elektrische Feld:

$$(7) \qquad \mathfrak{E}_x = 0, \quad \mathfrak{E}_y = \frac{e \cdot \dot{v}_y}{r \cdot c^2}, \quad \mathfrak{E}_z = \frac{e \cdot \dot{v}_z}{r \cdot c^2}$$

und im Mittel während der Zeit $t = 0$ bis $t = T$ in der x-Richtung den zur y-Komponente der Polarisation gehörenden Energiestrom

$$(8) \qquad \mathfrak{S}_x = \frac{c}{4\pi} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T \mathfrak{E}_z^2 \cdot dt = \frac{e^2}{4\pi c^3 r^2} \frac{1}{T} \int_0^T \dot{v}_z^2 \, dt.$$

Während der Zeit 0 bis T sei nach Fourier zerlegt:

$$(9) \qquad \dot{v}_z = \int_0^\infty C_w' \cdot \cos(wt - \vartheta_w') \, dw.$$

Dann ist bekanntlich:

$$(10) \qquad \int_0^T \dot{v}_z^2 \, dt = \pi \int_0^\infty dw \, C_w'^2.$$

Setzt man dies in (8) ein und summiert über alle

$$N \cdot dx = dx \int f \, d\sigma$$

Elektronen der Flächeneinheit der Schicht, wobei der Mittelwert von $C_w'^2$ über alle zur festen Summationszeit (etwa $t = 0$) im gleichen Geschwindigkeitsbereich $d\sigma$ befindlichen Elektronen durch $\overline{C_w'^2}$ bezeichnet werde — und ebenso der entsprechende Mittelwert jeder anderen Größe — so erhält man nach Multiplikation mit r^2 die auf die Einheit des körperlichen Winkels bezogene Intensität der Gesamtstrahlung (für eine Polarisationsrichtung).

$$(11) \qquad \tfrac{1}{2} E = \frac{e^2 \cdot dx}{4c^3 T} \int_0^\infty dw \int \overline{C_w'^2} \cdot f \, d\sigma = \int_0^\infty dw \, E_w.$$

Die hierdurch bestimmte Funktion $E_w(w)$ kann aber als Ausstrahlungsintensität der Frequenz w dann und nur dann

angesehen werden, wenn sie sich bei einer Vergrößerung von T nicht ändert.[1])

Um E_w in Beziehung zu der Beharrungszeit Δ zu setzen, zerlegen wir auch v_x nach Fourier. Während der Zeit 0 bis T sei:

$$v_x = \int_0^\infty C_w \cos(wt - \vartheta_w) \cdot dw \tag{12}$$

mit:

$$C_w = \sqrt{A_w^2 + B_w^2}, \quad A_w = \frac{1}{\pi}\int_0^T v_x \cos wt\, dt, \quad B_w = \frac{1}{\pi}\int_0^T v_x \sin wt\, dt.$$

Dann folgt, wenn man (12) und (9) vergleicht:

$$C_w' = w \cdot C_w. \tag{13}$$

Für hinreichend kleine Frequenzen:

$$w \ll 1/T \tag{14}$$

wird bei Vernachlässigung von $w^2 T^2$ gegen 1:

$$\begin{cases} A_w = \frac{1}{\pi}\int_0^T v_x\, dt = \frac{\Delta x}{\pi}, \\ B_w = \frac{1}{\pi}\int_0^T v_x \cdot wt \cdot dt = \frac{wT}{\pi}\{z(T) - z_m\}, \text{ wo } z_m = \frac{1}{T}\int_0^T z\, dt \end{cases} \tag{15}$$

und über die Elektronen eines Geschwindigkeitsbereichs $d\sigma$ gemittelt:

$$\overline{C_w^2} = \overline{A_w^2} = \frac{\overline{\Delta z^2}}{\pi^2}, \text{ da } \overline{\{z(T) - z_m\}^2} \lessapprox \overline{\Delta z^2} \text{ sein muß.}$$

Somit ist nach (13):

$$\overline{C_w'^2} = w^2 \cdot \overline{C_w^2} = \frac{w^2}{\pi^2} \cdot \overline{\Delta z^2} \tag{16}$$

und nach (11):

$$E_w = \frac{e^2 \cdot w^2}{4\pi^2 c^2} \cdot \frac{dx}{T} \int \overline{\Delta z^2} \cdot f \cdot d\sigma. \tag{17}$$

Hier ist nun die durch (8) gegebene Beharrungszeit Δ einzuführen. Nach (15) ist:

$$\Delta z^2 = \int_0^T dt \int_0^T dt'\, v_x \cdot v_x'$$

---

1) E. Kretschmann, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 77. 1921. Für hinreichend *kleine* T wird E_w natürlich (vgl. (9)) stets von T abhängig.

wenn v_z und v_z' die Werte von v_z zu den Zeiten t und t' sind. Mit den Integrationsveränderlichen

$$t' - t = \tau \quad \text{und} \quad t' + t = \varrho \tag{18}$$

wird:

$$\Delta z^2 = \int_0^T d\tau \int_\tau^{2T-\tau} d\varrho \cdot v_z \cdot v_z' .$$

Die Summe von $v_z \cdot v_z'$ genommen über alle Elektronen der Raumeinheit hängt bei stationärem Zustande, den wir voraussetzen, nicht vom Zeitpunkte der Summation ab. Zur Zeit t von v_z ist sie nach (18) und (2) gleich:

$$\int v_z \overline{v_z'} \cdot f\, d\sigma = \int v_z^2 \cdot \lambda(v,\tau) f\, d\sigma = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty v^4 \cdot \lambda \cdot f \cdot dv$$

und hängt demnach allgemein nur von τ (vermöge λ), aber nicht von ϱ ab. So folgt:

$$\int \overline{\Delta z^2} f\, d\sigma = \int_0^T d\tau \int_\tau^{2T-\tau} d\varrho \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty v^4 \lambda \cdot f \cdot dv$$

$$= \frac{8\pi}{3} \int_0^T d\tau\, (T - \tau) \int_0^\infty dv \cdot f \cdot v^4 \cdot \lambda ,$$

$$\frac{1}{T} \int \overline{\Delta z^2} f\, d\sigma = \frac{8\pi}{3} \int_0^\infty dv f \cdot v^4 \left\{ \int_0^T \lambda\, d\tau - \int_0^T \lambda \frac{\tau}{T} d\tau \right\} .$$

Es sei:

$$T > T_m . \tag{19}$$

Dann verschwindet nach (8) und (8a) das zweite Integral in der geschweiften Klammer gegen das erste und es ergibt sich:

$$\frac{1}{T} \int \overline{\Delta z^2} f\, d\sigma = \frac{8\pi}{3} \int_0^\infty v^4 \cdot \Lambda \cdot f\, dv \tag{20}$$

und dies in (17) eingesetzt:

$$E_w = \frac{2e^2 \cdot w^2\, dx}{3\pi c^3} \int_0^\infty v^4 \cdot \Lambda \cdot f \cdot dv . \tag{21}$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von T und stellt demnach, wie gesagt, die physikalische Intensität der Ausstrahlung der Leitungselektronen dar, vorausgesetzt, daß die Frequenz w

klein genug ist, um zugleich die Bedingungen (14) und (19) oder:

$$w < \frac{1}{T} < \frac{1}{T_m}$$

zu erfüllen, von denen die erste jedoch nur zur Vernachlässigung von $w^2 T^2$ gegen 1 benutzt ist. Wie klein w sein muß, hängt hiernach allein von der Größe der „Bremszeit" T_m ab, die wir ganz unbestimmt gelassen haben. Ohne weitere Annahmen über die Gesetze der Elektronenbewegung kann daher nur die Erfahrung, nämlich durch Bestätigung des hier abzuleitenden Rayleighschen Strahlungsgesetzes, zeigen, daß es noch im Bereich der eigentlichen „Wärmestrahlung" der obigen Bedingung genügende Frequenzen gibt.

III. Das Absorptionsvermögen der Leitungselektronen für lange Wellen.

Eine senkrecht auf die Schicht einfallende, etwa in der y-Richtung polarisierte elektromagnetische Welle der Frequenz w führt während einer der Bedingung (14) genügenden Zeit T, während deren ihre elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}_x$ nahezu gleich bleibt, der Flächeneinheit der Schicht die Energie:

$$\frac{c}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}_x^2 \cdot T$$

zu. Die von $\mathfrak{E}_x$ während der Zeit T an den Leitungselektronen der Schicht pro Flächeneinheit geleistete Arbeit ist:

$$dx \cdot i_x \cdot \mathfrak{E}_x \cdot T = dx \cdot \varkappa \cdot \mathfrak{E}_x^2 \cdot T$$

und das Absorptionsvermögen der Schicht für lange Wellen folglich

$$(22) \qquad A = \frac{4\pi}{c} \varkappa \, dx = \frac{16\pi^3 \cdot e^2 \cdot dx}{3cm} \int_0^\infty f \cdot \frac{\partial}{\partial v} (v^3 \Lambda) \, dv.$$

Das gilt annähernd unter der Voraussetzung, daß trotz (14) das elektrische Feld den Leitungselektronen während der Zeit T schon nahezu dieselbe mittlere Geschwindigkeit erteilt, wie wenn es unendlich lange konstant bliebe. Dazu muß T mindestens gleich der sogenannten Relaxationszeit sein, die jedenfalls nicht wesentlich verschieden von unserer „Bremszeit" T_m ist. Daß die Beziehung (22) zwischen Absorptionsvermögen und Leitfähigkeit schon von gewöhnlicher Wärme-

strahlung erfüllt wird, erscheint wieder als reine Erfahrungstatsache.

Dagegen sind für hinreichend kurz — ohne irgendwelche Beschränkung — gewählte Frequenzen die Gleichungen (21) und (22) für Ausstrahlungsintensität und Absorptionsvermögen nach der obigen Ableitung mit beliebiger Annäherung bloße Folgen der gemachten Voraussetzungen.

IV. Rayleighsches Strahlungsgesetz und Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung.

Aus der Ausstrahlungsintensität E_ν und dem Absorptionsvermögen A der Schicht erhält man nach dem Kirchhoffschen Satze die Intensität der schwarzen Strahlung für lange Wellen durch

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{E_\nu}{A} \cdot \tag{23}$$

Es hängen E_ν nach (21) und A nach (22) noch von der bisher unbestimmt gelassenen Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $f(v)$ ab. Statt mittels einer als gegeben angenommenen Form von f die Strahlung $\mathfrak{K}_\nu$ zu bestimmen, wollen wir vielmehr im folgenden untersuchen, welche Verteilungsfunktion f zu dem bekannten und bewährten Rayleighschen Strahlungsgesetze

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\nu^2 \cdot kT}{8\pi^3 c^3} \tag{24}$$

für lange Wellen führt.

Setzt man demgemäß in (23) die Ausdrücke (21), (22) und (24) ein, so ergibt sich:

$$\frac{kT}{m} \int_0^\infty f \frac{\partial}{\partial v}(v^3 A)\, dv = \int f \cdot v^4 \cdot A\, dv,$$

oder durch partielle Integration des ersten Integrals:

$$0 = \int_0^\infty v^3 \cdot A \left(\frac{kT}{m} \frac{\partial f}{\partial v} + f \cdot v \right) dv - \frac{kT}{m} f \cdot v^3 \cdot A \Big|_0^\infty.$$

Da der Betrag $A \cdot v$ des mit der Anfangsgeschwindigkeit v nach (2) im Mittel zurückgelegten Weges für $v = 0$ jedenfalls verschwindet, so muß, sofern nur f für $v = 0$ nicht in höherer Ordnung als $1/v^2$ unendlich wird, was voraus-

gesetzt werde, für $v = 0$ auch $f \cdot v^3 \cdot A$ gleich Null sein. Das Gleiche ergibt sich für $v = \infty$ daraus, daß der Elektronengeschwindigkeit schon durch die endliche Größe der verfügbaren Gesamtenergie eine obere Schranke gesetzt ist, oberhalb deren $f(v)$ streng verschwinden muß. So folgt als notwendige Gültigkeitsbedingung des Rayleighschen Gesetzes:

$$0 = \int_0^\infty v^3 A \left(\frac{kT}{m} \frac{\partial f}{\partial v} + f \cdot v \right) dv. \tag{25}$$

Die Beharrungszeit A hängt jedenfalls von vielen Einzelheiten der im Innern des betrachteten Stoffes auf das bewegte Elektron wirkenden Kraftfelder ab. Soll nun (27) für alle denkbaren Formen der Funktion $A(v)$ durch dieselbe Geschwindigkeitsverteilungsfunktion f erfüllt werden, so muß

$$0 = \frac{kT}{m} \frac{\partial f}{\partial v} + f \cdot v$$

sein oder integriert

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \tag{26}$$

Diese Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ist also die einzige, die, in allen Stoffen geltend, zu dem Rayleighschen Strahlungsgesetz für lange Wellen führt.

Wenn z. B. alle Elektronen die gleiche Geschwindigkeit besäßen, so wäre mit $A = l/2v$ nach (21)

$$E_w = \frac{e^2 \cdot w^2 \cdot dx \cdot N \cdot l \cdot v}{12\pi^2 \cdot c^3},$$

nach (22) und (6a)

$$A = \frac{2\pi}{3} \frac{e^2 N l v dx}{c \cdot \alpha T}$$

und nach (23)

$$\mathfrak{R}_w = \frac{w^2 \cdot \alpha T}{8\pi^3 \cdot c^3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{w^2 \cdot kT}{8\pi^3 \cdot c^3},$$

also $^3/_2$mal so groß als es das Rayleighsche Gesetz verlangt. Diese Abweichung wird bei Lorentz a. a. O. durch das im gleichen Verhältnis zu große Absorptionsvermögen, das aus dem falschen Leitfähigkeitswerte von Drude (vgl. Einleitung) folgt, zufällig gerade ausgeglichen.

Schluß.

Die Tragweite der obigen Ableitung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für die Leitungselektronen aus dem Rayleighschen Strahlungsgesetze beruht auf der Sicherheit der dazu gebrauchten physikalischen Annahmen. Es wurden benutzt:

A. Voraussetzungen rein kinematischen Inhalts:

1. Makroskopische Isotropie der Elektronenbewegung bei verschwindendem äußeren Felde (Gl. (1a), (2)).
2. Positive Geschwindigkeitsnachwirkung (Gl. (3a) $\lambda > 0$).
3. Existenz einer Bremszeit T_m für alle v (Gl. (3).
4. $\lim_{v=0} (f \cdot v^3 \cdot A) = 0$ (zur Ableitung von Gl. (25)).

B. Voraussetzungen dynamischen Inhalts:

1. Die von $\mathfrak{E}_x$ erzeugte Beschleunigung der Elektronen ist gleich $\frac{e\,\mathfrak{E}_x}{m}$ (zur Ableitung der Gl. (4a) für $\varkappa$).
2. Das klassische Strahlungsgesetz beschleunigter Ladungen für lange Wellen (Gleichung (7)).

Diese Voraussetzungen genügen zur theoretischen Ableitung des Ergebnisses für unendlich lange Wellen (bei beliebig tiefer Temperatur!) und verschwindende Intensität der Einstrahlung ($\varkappa = \left(\frac{\partial i_x}{\partial \mathfrak{E}_x}\right)_{\mathfrak{E}=0}$ vgl. die Ableitung von (4)). Auf Grund von Erfahrungstatsachen kann die Anwendung auf Felder endlicher Stärke (Ohmsches Gesetz) und Wellen endlicher Länge (Beobachtungen von Hagen und Rubens, Rayleighsches Gesetz erfolgen).

Wichtig ist vor allem, daß keinerlei Annahmen über die Dynamik der Wechselwirkungen zwischen Elektron und Atom (oder Elektron und Elektron) gemacht sind, bei denen das Wirkungsquantum in noch unbekannter Weise eine Rolle spielen dürfte. Auch darf die Temperatur beliebig niedrig angenommen werden; denn es ist, wenigstens idealiter, stets möglich, durch entsprechende Verkleinerung der Frequenz in den Gültigkeitsbereich des Rayleighschen Gesetzes zu gelangen. Das unter B. 2. vorausgesetzte klassische Gesetz der

Ausstrahlung (Gleichung (7)) wird für lange Wellen bekanntlich auch von der Quantentheorie als gültig angesehen. Die Annahme B. 1. ließe sich ebenso wie voraussichtlich alle übrigen Gleichungen ohne Schwierigkeit auf eine der speziellen Relativitätstheorie genügende und für beliebige Geschwindigkeiten $v < c$ gültige Form bringen.[1])

1) Nimmt man demgemäß die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (26) für alle Temperaturen als gültig an, so ist damit allen Theorien der Leitfähigkeit der Boden entzogen, die der mittleren kinetischen Energie der Elektronen einen anderen als den aus (26) folgenden Wert $\frac{1}{2} kT$ zuschreiben. Ebenso dürfte die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung schwer mit der Haber-Starkschen Vorstellung der als Ganzes bewegten Elektronengitter vereinbar zu sein. Dagegen besteht kein Widerspruch zu Lenards Annahme, daß die Leitelektronen oft von Atomen absorbiert werden. Es brauchte daraus keineswegs zu folgen, daß die mittlere Energie der gebundenen Leitelektronen für sich gleich $^3/_2 kT$ sei; denn gerade die schnellsten Elektronen wird die Kraft der Bindung im allgemeinen nicht festhalten können.

(Eingegangen 15. Juli 1921.)

5. *Magnetisierung durch Rotation.* *Bemerkungen zur Kritik von R. Gans*[1] *von Karl F. Herzfeld.*

Hr. Gans hat in diesen Annalen die Deutung der Versuche von Barnett einer Kritik unterzogen, die mir auf einem Mißverständnis zu beruhen scheint. Es handelt sich um folgendes. In einer Eisenstange mögen die „Magnetonen" (Elektronenumläufe im Atom) das mechanische Moment $\mathfrak{J}$, das magnetische $\mathfrak{m} = \frac{e}{2m} J$ haben. Setzt man die Eisenstange in Rotation, so wird auf die Magnetonen eine Corioliskraft ausgeübt, die das Drehmoment

$$[\mathfrak{J}\, o] \tag{1}$$

ergibt, wenn o ein Vektor in der Achsenrichtung der Stange vom Betrag der Drehgeschwindigkeit ist. Durch diese Kraft werden die Magnetonen teilweise gerichtet, die Stange wird magnetisiert. Andererseits übt eine magnetische Kraft ein Drehmoment

$$[\mathfrak{m}\, \mathfrak{H}] \tag{2}$$

aus. Man erzielt die gleichen Drehmomente und daher gleiche Magnetisierung, wenn man

$$\mathfrak{H} = o \frac{|\mathfrak{J}|}{|\mathfrak{m}|} \tag{3}$$

wählt.

Hieran übt nun Hr. Gans Kritik, indem er $\mathfrak{H}$ als „äußere Kraft" bezeichnet, die man nicht mit der „erregenden Kraft" auf das betrachtete Magneton verwechseln dürfe. Diese beiden unterscheiden sich bekanntlich hier (wie bei den dielektrischen Erscheinungen) voneinander durch den Einfluß der benachbarten Teilchen. Dieselben sind *ebenfalls gerichtet* und üben auf das betrachtete eine Richtkraft aus, welche die „äußere

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 65. S. 124. 1921.

Kraft" unterstützt; diese Richtkraft ist bei den dielektrischen Erscheinungen $\frac{4\pi}{3}$ mal der Polarisation und ist bei ferromagnetischen Körpern groß gegen die äußere Kraft.

Hr. Gans faßt nun die Coriolskraft als erregende, die magnetische dagegen als äußere Kraft, die klein sein müßte gegen die aus Formel (3) folgende Größe.

Die Gültigkeit von (3) kann man jedoch aus folgender Überlegung erkennen. Man denke sich die Eisenstange langsam in Drehung versetzt und gleichzeitig ein Magnetfeld eingeschaltet, das in jedem Moment die Größe (3), aber die entgegengesetzte Richtung hat. Zugleich denken wir uns alle Teilchen in ihrer Orientierung *festgehalten*. Durch dieses Festhalten wird eine Einstellung der Teilchen verhindert, d. h. es tritt keine Magnetisierung ein und die „äußere Kraft" wird mit der erregenden Kraft identisch. Sobald die stationäre Drehung erreicht ist, haben wir folgenden Zustand: Auf ein Teilchen wirkt als äußere und gleichzeitig erregende Kraft die Coriolskraft und die ihr entgegengesetzte magnetische, also im ganzen die Kraft Null. Geben wir jetzt die Teilchen frei, so wird sich an ihrer Orientierung im Mittel nichts ändern, die Eisenstange bleibt unmagnetisch, wir haben die Wirkung der Drehung durch eine magnetische Feldstärke

$$\mathfrak{H} = -\,\mathfrak{o}\,\frac{|\mathfrak{J}|}{|\mathfrak{m}|} \tag{3'}$$

kompensieren können.

Man kann die Sache noch etwas anders ansehen und so den inneren Kern des Einwandes entkräften. Allerdings ist bei Barnett $\mathfrak{H}$ die äußere Kraft und hierzu kommt in der erregenden Kraft für jedes Teilchen das starke Richtfeld seiner Umgebung. *Aber auch die Coriolskraft ist äußere Kraft*, nicht erregende und auch zu ihr kommt noch das Richtfeld der umgebenden Magnetonen hinzu, das bei gleicher Magnetisierung gleich stark ist wie im magnetischen Fall.

Die Barnettsche Deutung seiner Versuche bleibt also aufrecht.

(Eingegangen 20. Juni 1921.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.